



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## INTERAKCE POLYKATIONTŮ A ANIONTOVÝCH TENZIDŮ

INTERACTIONS OF POLYCATIONS AND ANIONIC SURFACTANTS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jana Szabová

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Filip Mravec, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1161/2016  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Jana Szabová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace  
Vedoucí práce: **Ing. Filip Mravec, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Interakce polykationtů a aniontových tenzidů

### Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše zaměřená na průběh agregace anionaktivního tenzidu dodecylsíranu sodného v prostředí vodného roztoku polykatontů s přihlédnutím k hydrochloridu dextranu.
2. Seznámení se studiem agreagce pomocí fluorescenční sody pyren.
3. Stanovit agregační chování tenzidu za přítomnosti dextran hydrochloridu v prostředí vody a 0,15 mol/L vodného roztoku NaCl.
4. Vyhodnotit vliv dextranu a soli s přihlédnutím k fázové separaci v daném systému.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Jana Szabová  
student(ka)

-----  
Ing. Filip Mravec, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem interakce polykationtů a aniontových tenzidů s přihlédnutím k fázové separaci ve vodě a ve fyziologickém roztoku ( $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ). Nejdříve byly provedeny solubilizační experimenty (za využití hydrofobního barviva olejové červeně O) pro zmapování chování systému SDS-DEAE. Následně bylo proměřeno agregační chování samotného tenzidu. Za využití solubilizačních experimentů byla vybrána oblast pro zkoumání ovlivnění agregace přidavkem dextranu hydrochloridu. Toto chování bylo sledováno pomocí fluorescenční spektroskopie za využití pyrenu jako fluorescenční sondy. Byly stanoveny kritické micelární i kritické agregační koncentrace studovaných systémů a vymezeny oblasti fázové separace. Byl zkoumán vliv způsobu přípravy na tvorbu hydrogelů připravených metodou suché nebo mokré cesty. Bylo zjištěno, že přidavek soli i polymeru má značný vliv na hodnotu CAC. Dále bylo zjištěno, že zvýšená iontová síla má vliv na vznik hydrogelů. V neposlední řadě bylo zjištěno, že metoda přípravy nemá vliv na vznik hydrogelů.

## ABSTRACT

This thesis deals with the study of interaction polycations and anionic surfactants with regard to phase separation in water and in physiological saline solution ( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ). First, the solubilizing experiments were made (using hydrophobic dye red oil O) for mapping behavior system SDS-DEAE. Then the aggregation behavior of surfactant was measured. Using solubilizing experiments the area for influence of addition dextran hydrochloride for aggregation was selected. This behavior was investigated by fluorescence spectroscopy using pyrene as fluorescence probe. The Critical Micellar and Aggregation Concentration of studied system was determined and defined the area of phase separation. The influence of the process of preparing hydrogels by dry or wet path was studied. The measurements revealed that the addition of salt and polymer has a considerable influence on value of CAC. It was also found, that increasing ionic strength affects the formation of a hydrogel. Finally, it was found that the process of preparing hydrogels does not affect formation of hydrogel.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Dextran hydrochlorid (DEAE), dodecylsulfát sodný (SDS), kritická micelární koncentrace (CMC), kritická agregační koncentrace (CAC), solubilizační testy, fluorescenční spektrometrie, pyren.

## KEY WORDS

Dextran hydrochloride (DEAE), sodium dodecylsulphate (SDS), critical micellar concentration (CMC), critical aggregation concentration (CAC), solubilization test, fluorescence spectroscopy, pyrene.

SZABOVÁ, J. *Interakce polykationtů a aniontových tenzidů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Filip Mravec, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Filipovi Mravcovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a čas, který mi věnoval během zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Sabině Jarábkové za její trpělivost, vstřícnost, čas a poskytnuté rady, náměty a připomínky, které mi pomohly při vypracování této bakalářské práce. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, partnerovi a přátelům za podporu během studia a pomoc při psaní bakalářské práce.*

## Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
2.1	Polyelektrolyty .....	8
2.2	Dextran .....	8
2.2.1	Historie .....	8
2.2.2	Chemie dextranu .....	9
2.2.3	Toxicita a využití.....	9
2.3	Tenzidy.....	9
2.3.1	Struktura tenzidů a jejich dělení.....	10
2.3.2	Kritická micelární koncentrace a její možné stanovení .....	10
2.3.3	Stanovení CMC pomocí fluorescenční spektroskopie .....	11
2.4	Dodecylsulfát sodný (SDS).....	11
2.4.1	Fyzikální a chemické vlastnosti .....	11
2.4.2	Využití.....	11
2.4.3	Toxicita .....	12
2.5	Solubilizace .....	12
2.5.1	Olejová červen .....	12
2.6	Interakce polyelektrolyt-tenzid .....	13
2.6.1	Kritická agregační koncentrace .....	13
2.7	Luminiscence .....	14
2.8	Fotoluminiscence .....	14
2.8.1	Absorpce .....	14
2.8.2	Excitace .....	14
2.8.3	Absorpční a emisní spektrum.....	15
2.9	Fluorescenční sondy .....	16
2.9.1	Pyren .....	16
<b>3</b>	<b>SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....</b>	<b>18</b>
3.1	Kritická micelární koncentrace .....	18
3.2	Interakce polyelektrolyt-tenzid .....	18
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>20</b>
4.1	Chemikálie .....	20
4.2	Příprava vzorků .....	21

4.2.1	Mokrá cesta .....	21
4.2.2	Suchá cesta .....	21
4.2.3	Příprava zásobního roztoku fluorescenční sondy.....	22
4.2.4	Stanovení CMC s fluorescenčními sondami .....	22
4.2.5	Stanovení CAC s fluorescenčními sondami.....	22
4.2.6	Solubilizační experimenty .....	22
4.3	Metody a standardní vyhodnocení .....	22
4.3.1	Fluorescenční spektroskopie .....	22
4.3.2	Emisní a excitační polaritní index .....	23
4.3.3	Excimer a monomer .....	24
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>26</b>
5.1	Chování tenzidů ve vodných roztocích .....	26
5.2	Interakce SDS a DEAE .....	26
5.2.1	Konstantní koncentrace DEAE v systému tenzid-polykationt.....	27
5.2.2	Konstantní koncentrace SDS v systému tenzid-polykationt .....	35
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>42</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>45</b>
8.1	Seznam zkratk .....	45
8.2	Seznam symbolů .....	45
<b>9</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>46</b>

# 1 ÚVOD

Na fakultě chemické probíhá výzkum zaměřený na hydrogely vznikající fázovou separací. Hydrogely vznikající touto cestou jsou díky svým vlastnostem slibnou vyhlídkou v oblasti nosičových systémů a hojení ran. U hydrogelů je známo, že mohou obsahovat více než 90 % vody, proto se v případě jejich použití bavíme o tzv. vlhkém hojení. Hydrogel by tak pomohl dodávat hojící se ráně potřebnou vlhkost. Pokud by došlo například k lehkému předsušení hydrogelu a přiložení k ráně, následovalo by nasávání vody z rány do hydrogelu a docházelo by k jejímu vnitřnímu promývání a nečistoty z rány by byly právě hydrogelem zadržovány.

Ke vzniku fázově separovaných hydrogelů jsou důležité dva komponenty – polyelektrolyt a tenzid. U polyelektrolytů a tenzidů s opačnými náboji dochází k silnému fyzikálnímu vázání díky elektrostatickým interakcím. Právě tyto elektrostatické interakce zachovávají biokompatibilitu a biodegradabilitu výchozích látek.

Systémy, které obsahují polyaniont a kladně nabitý tenzid se zabývají následující práce: [1], [2], [3], [4]. Ve všech uvedených pracích se využívá jako polyelektrolyt kyselina hyaluronová a jako tenzid cetyltrimethylamonium bromid (CTAB).

Tato bakalářská práce navazuje na diplomovou práci Ing. Sabíny Jarábkové [5], kde bylo zjišťováno, zda vůbec dochází ke vzniku hydrogelů u polykationtů a aniontových tenzidů. Bylo zjištěno, že ke vzniku hydrogelů dochází při vyšších koncentracích tenzidu i polymeru.

Cílem této bakalářské práce je doplnit informace ohledně interakce polykationtů a aniontových tenzidů při nízkých koncentracích (setiny až desítky  $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  tenzidu). Zjistit, zda dochází k agregaci v systému a stanovit agregační chování tenzidu za přítomnosti polykationtu v prostředí vody a  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku chloridu sodného.

Jako výchozí látka pro zjištění interakce byl zvolen polymer dextran hydrochlorid (DEAE) a jako aniontový tenzid byl zvolen dodecylsírán sodný (SDS), který lze najít v prostředcích denní potřeby (čisticí prostředky, zubní pasty, šampony, atd.). Interakce polykationtu a záporného tenzidu bude zkoumána pomocí fluorescenční spektroskopie, při které bude využit pyren jako fluorescenční sonda.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polyelektrolyty

Polyelektrolyty rozumíme polymery obsahující postranní skupiny, které jsou schopny elektrolytické disociace v polárních rozpouštědlech. Po elektrolytické disociaci dostáváme takzvaný **makroiont**, který se v případě kladného náboje nazývá makrokationt a v případě záporného náboje makroaniont. Ke každému makroiontu vzniká **protiiont**, který představuje disociovaný iont. Díky elektrostatickým silám, které působí mezi makroionty a protiionty se protiionty nachází v blízkosti polymerního řetězce. Na Obr. 1 je demonstrován vznik protiiontu a makroaniontu u polyakrylátu sodného, kdy protiiont je znázorněn pomocí sodného kationtu [6].



Obr. 1: Vznik makroaniontu a protiiontu u polyakrylátu sodného.

Polyelektrolyty mohou mít kovalentně vázané aniontové skupiny (polyanionty) nebo kationtové skupiny (polykationty). Polyelektrolyty, které obsahují jak aniontové tak kationtové skupiny, se nazývají polyamfolyty. Důležitou charakteristikou této skupiny polyelektrolytů je izoelektrický bod, což je hodnota pH, při které jsou kladné i záporné náboje vyrovnány a makromolekula nevykazuje žádný náboj. Mezi polyamfolyty patří i přírodní látky, například proteiny [6].

Výsledné vlastnosti polyelektrolytů závisí nejen na formě (polyelektrolyt buď může být ve formě roztoku, nebo se může jednat o polyelektrolyt na nabitěm povrchu), ale také na koncentraci polyelektrolytu, hustotě náboje na řetězci, pravidelnosti uspořádání ionizovaných skupin podél řetězce, kvalitě rozpouštědla pro polymerní kostru, přítomnosti jiných látek. Výsledné vlastnosti ovlivňují i protiionty, ač by se mohlo zdát, že se v roztoku nachází jen kvůli zajištění elektroneutality. Volba protiiontu může rozhodnout o rozpustnosti nebo naopak nerozpustnosti makromolekuly [7].

### 2.2 Dextran

Dextran je znám již od poloviny devatenáctého století. Byl objeven v cukrovarnictví, kde způsoboval nežádoucí efekt. Ucpával potrubí, kudy byl přiváděn roztok obsahující sacharózu. Pasteur v roce 1861 prezentoval, že látka ucpávající potrubí je výsledek působení bakterií. Je poměrně ironické, že o století později je stejná látka, která ucpávala potrubí v cukrovarnictví, představena jako látka nahrazující plazmu [8].

#### 2.2.1 Historie

Zájem o netoxickou plazmu vzrostl během obou světových válek a během války v Koreji, z důvodu akutního nedostatku krve. Nutnost mít v zásobě nelimitující množství plazmy pro případ atomové války vzrostla.

V roce 1954 bylo ve Švédsku a ve Spojených státech publikováno, že využitelnost dextranu o určité molekulové hmotnosti jako plazmy je možná. Během Korejské války byl dextran používán u vojáků s dobrými výsledky a bez známek toxicity [8].

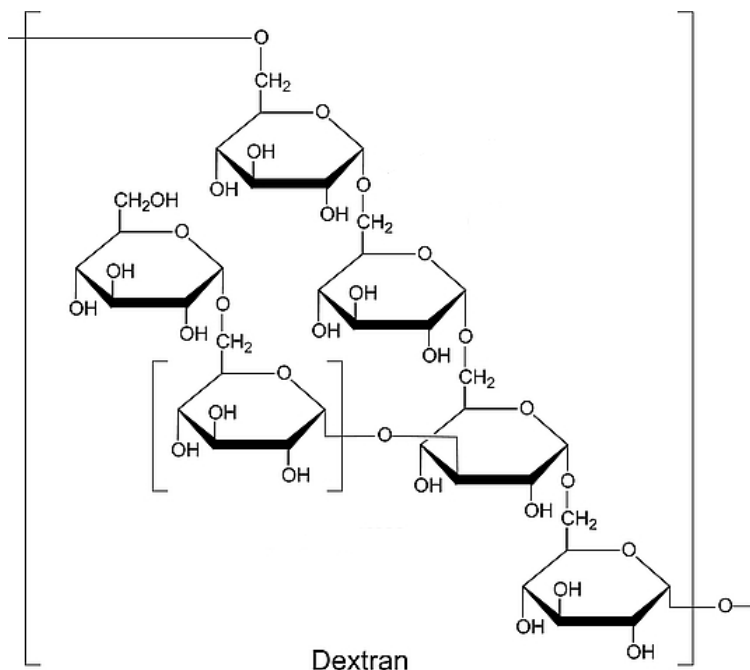


### 2.2.2 Chemie dextranu

Dextran je polymer glukózy (homopolysacharid), který je produkován bakterií *Leuconostoc mesenteroides* (i jinými bakteriemi) pomocí enzymatického působení na sacharózu. V nativním dextranu je počet glukózových jednotek různý. Jedná se o směs molekul s různě dlouhými řetězci a molekulární hmotností. V závislosti na druhu bakterie je struktura dextranu různá (stupeň větvení, struktura glukózy).

Právě tyto rozdíly (velikost, hmotnost, struktura) mají za následek různé vlastnosti dextranu (viskozita a schopnost difundovat přes semipermeabilní membrány).

Dextran je tvořen především  $\alpha(1\rightarrow6)$  glykosidickou vazbou. Větvení mají za následek následující vazby:  $\alpha(1\rightarrow2)$ ,  $\alpha(1\rightarrow3)$  a  $\alpha(1\rightarrow4)$  [8]. Možná struktura dextranu je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2: Struktura molekuly dextranu s  $\alpha(1\rightarrow6)$  a  $\alpha(1\rightarrow3)$  glykosidickou vazbou [9].

### 2.2.3 Toxicita a využití

Toxicita dextranu u nízkých (40 000 Da) a středních (75 000 Da) molekulových hmotností nebyla zjištěna. Anafylaktický šok způsobený dextranem o střední molekulové hmotnosti se objevuje sporadicky.

Dextran se díky svým netoxickým účinkům využívá v medicíně jako **náhrada plasmy** při léčbě šoku, přičemž je důležitá velikost jeho řetězce. Nízkomolekulární dextran je z těla velmi rychle vyloučen. Z tohoto důvodu se převážně využívá dextran se střední molekulovou hmotností, který neprostupuje cévami a je schopný na sebe onkoticky vázat vodu.

Kromě medicíny se dá dextran využít i v oblasti zemědělství a potravinářství [8].

## 2.3 Tenzidy

Tenzid je organická látka, která je schopna se hromadit již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy (povrchová aktivní látka). Tenzidy patří k látkám, které při určité koncentraci vytváří polymolekulární útvary – částice koloidních rozměrů [6].

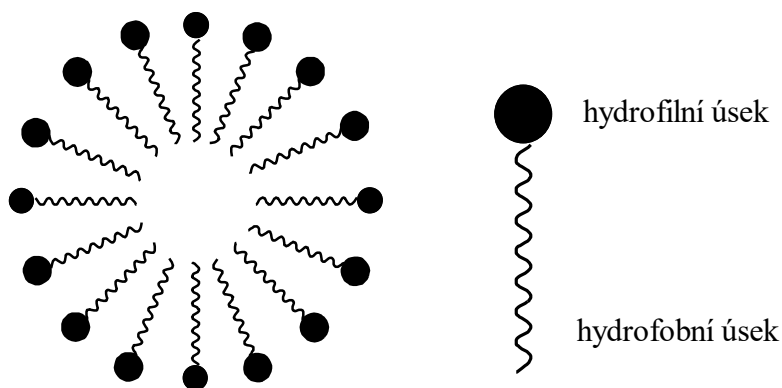
### 2.3.1 Struktura tenzidů a jejich dělení

Tenzidy jsou látky, které se skládají z polární a nepolární části. Jinak řečeno obsahují lyofobní část (v rozpouštědle nerozpustná) a lyofilní část (v rozpouštědle rozpustná). Pokud by jako rozpouštědlo byla využita voda, tak mluvíme o hydrofobní (nepolární) a hydrofilní (polární) části, které jsou zobrazeny na *Obr. 3*. Molekula tedy musí být **amfilní** neboli **amfipatická**.

Micely ve zředěných roztocích mají kulovitý tvar (tzv. **sférické micely**). Na povrchu tohoto kulovitého útvaru se vyskytují hydrofilní skupiny, které jsou vystavěny kontaktu s vodou. V jádru micely jsou sdruženy hydrofobní řetězce, aby jejich styk s vodou byl minimální.

Tenzidy se dělí podle toho, zda a jak hydrofilní skupina podléhá elektrolytické disociaci. Díky tomu dělíme tenzidy na ionogenní (anionaktivní, kationaktivní, amfoterní) a neionické.

Pokud je micelární koloid ionogenní, polární skupiny disociují a uvolňují protiionty a micela se poté chová jako globulární polyelektrolyt [6].



*Obr. 3: Struktura micely ve vodě a popsání hydrofilní a hydrofobní úseku tenzidu.*

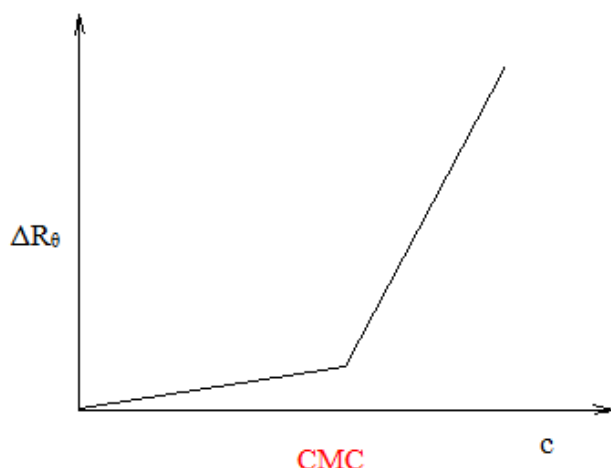
### 2.3.2 Kritická micelární koncentrace a její možné stanovení

Roztoky micelárních koloidů se vyznačují svérázným průběhem různých fyzikálních vlastností na koncentraci. Zlom, který jsme schopni pozorovat u roztoků tenzidů, se u jiných (pravých) roztoků neprojevuje.

Díky rozptylu světla jsme schopni usoudit, že do zlomu jsou zdrojem rozptýleného světla jednotlivé molekuly rozpuštěné látky. Naopak rychlý vzrůst za zlomem je způsobený vznikem asociátů (micel). Při určité koncentraci se tedy z roztoku pravého stává roztok koloidní. Tuto koncentraci nazýváme **kritická micelární koncentrace** (CMC). Graficky je znázorněný průběh přímky závislosti rozptylu světla na koncentraci se zlomem v kritické micelární koncentraci na *Obr. 4*.

Kritická micelární koncentrace je tedy koncentrace, po jejímž překročení dochází ke vzniku micel. Do té doby se nachází molekuly tenzidů hlavně na fázovém rozhraní, díky čemuž jsou schopny snižovat povrchové napětí mezi fázemi.

Fyzikální vlastnosti roztoků v závislosti na jejich koncentraci vykazují zlom. Toho se využívá ke stanovení kritické micelární koncentrace. Mezi tyto fyzikální vlastnosti kromě rozptylu světla patří povrchové napětí, elektrická vodivost, osmotický tlak nebo relativní snížení tlaku par rozpouštědla [6], [10]. V odstavci 2.3.3 bude dále rozvedeno stanovení kritické micelární koncentrace pomocí fluorescenční spektroskopie.



Obr. 4: Schematické znázornění závislosti rozptylu světla na koncentraci se zlomem patřící kritické micelární koncentraci.

Na hodnotu kritické micelární koncentrace má vliv i molekulární struktura. Lze říct, že čím je CMC nižší, tím je delší uhlovodíkový řetězec, a tím menší jsou odpudivé síly, kterými na sebe působí hydrofilní skupiny v povrchu. Kritická micelární koncentrace také klesá s rostoucí koncentrací jednoduchých solí ve vodném prostředí [6].

### 2.3.3 Stanovení CMC pomocí fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční sondy se využívají pro stanovení kritické micelární koncentrace. Metoda spočívá ve využití hydrofobizovaného fluorescenčního barviva, které vykazuje odlišné vlastnosti v závislosti na solubilizačních vlastnostech. Problematika solubilizace je popsána v odstavci 2.5.

Pro stanovení se může využívat například fluorescenční sonda pyren, která je citlivá na polaritu prostředí a vykazuje jiné fluorescenční chování v koloidním roztoku s micelami a v roztoku pravém bez micel. Právě takovéto změny chování lze využít při zkoumání kritické micelární koncentrace povrchově aktivní látky. Důležité je zjištění, že koncentrace sondy na úrovni nutné pro stanovení kritické micelární koncentrace nemá výrazný vliv na chování povrchově aktivní látky [11].

## 2.4 Dodecylsulfát sodný (SDS)

### 2.4.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Dodecylsulfát sodný je typický zástupce aniontových povrchově nabitých tenzidů. Jedná se o bílou látku, která se vyskytuje v krystalové, vločkovité nebo práškové formě se slabým zápachem [12].

SDS, jehož struktura je uvedena na Obr. 5, obsahuje jak nepolární (uhlovodíkový „chvost“) tak polární (sulfátovou skupinu) část. Má tedy amfifilní vlastnosti, což umožňuje tvorbu micel. Jeho tabelovaná kritická micelární koncentrace při 25°C ve vodě je 8,2 mmol·dm<sup>-3</sup> [13].

### 2.4.2 Využití

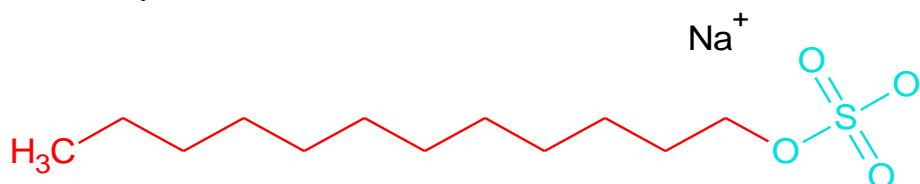
Tenzid se nejčastěji používá jako čisticí prostředek, dispergační činidlo nebo jako povrchově aktivní látka. Čistý dodecylsulfát sodný se využívá zejména v prostředcích

na čištění zubů (pasta, ústní voda), ve vlasových šamponech a jako emulze pro polymeraci. Další využití je v kosmetice (odbarvování vlasů) nebo jako denaturační činidlo (používané převážně v elektroforéze pro stanovení proteinů). Technicky čistý SDS (70 % dodecylsulfátu sodného a 30 % tetradecylsulfátu sodného) se využívá jako detergent ve výrobcích na mytí nádobí, jako přísada do plastů, barviv a laků. Též se používá jako odpudivá látka proti klíšťatům a blechám v šamponech pro psy a kočky [12].

### 2.4.3 Toxicita

SDS může způsobit alergickou reakce ve formě ekzému. U lidí trpící recidivující afózní stomatitidou, bylo zjištěno, že SDS v prostředcích na čištění zubů nezvyšuje tvorbu vředů, ale negativně ovlivňuje proces hojení vředů a bolest v každodenním životě pacientů [14].

Při studiu toxicity na zvířatech bylo celkově zjištěno, že SDS má nízkou akutní toxicitu pro savce a žádné chronické účinky. Pravděpodobná orální letální dávka pro lidi je 0,5 až 5 g na kilogram lidské váhy [12].



Obr. 5: Strukturní vzorec dodecylsulfátu sodného s červeně označeným hydrofobním „chvostem“ a modře označenou polární „hlavičkou“.

## 2.5 Solubilizace

Solubilizace je děj, který probíhá díky micelám. Zvýšení rozpustnosti nerozpustných látek je možné díky přidavku detergentu nebo tenzidu tvořící micely. Solubilizaci nelze pozorovat, je-li koncentrace micelárního roztoku výrazně menší než kritická micelární koncentrace.

Solubilizovaná látka je začleněna do micely. Záleží však na molekulární struktuře, jestli je látka pohlcena hydrofobním jádrem (čistě nepolární látky) nebo vytváří směsné micely (amfipatické molekuly).

U čistě nepolárních látek, které jsou pohlceny jádrem micel, pozorujeme při solubilizaci změnu absorpčního spektra nebo barvy. Změna nastane díky přechodu molekuly z polárního do nepolárního prostředí.

Amfipatické molekuly vytvářející směsné micely nejsou schopné samy micelu vytvořit. Molekuly solubilizátu se orientují nepolárním zbytkem do jádra micely a polární skupina je umístěna v jejím povrchu [6].

### 2.5.1 Olejová červen

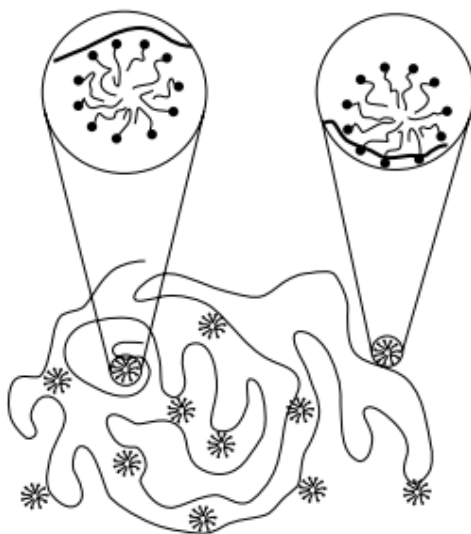
Olejová červen je hydrofobní barvivo, které se využívá při barvení hydrofobních preparátů. Může se tedy využívat při barvení preparátů ve světelné mikroskopii. Barvení slouží pro lepší orientaci ve vzorku nebo pro zvýraznění zkoumané části. Kromě využití ve vědě se využívá tato sloučenina v pyrotechnice jako složka barevných kouřů. Možné je také využití při studiu interakce polykationtů a aniontových tenzidů ke zjištění přítomnosti micel a následná možnost solubilizace hydrofobních látek do systému [15].

## 2.6 Interakce polyelektrolyt-tenzid

Za interakcí polykationtů a aniontových tenzidů stojí převážně elektrostatické síly, a to právě díky opačným nábojům obou komponent. Můžeme si tedy tuto interakci představit podobně jako interakci mezi makroionty a protiionty popsanou v kapitole 2.1. Avšak micely již nejsou tak jednoduché sloučeniny jako protiionty. Kromě elektrostatických interakcí se zde objevují i interakce hydrofobní. Hydrofobní interakce mezi polyelektrolyty a tenzidy se projeví u polymerů, které obsahují hydrofobní části nebo skupiny [16].

Díky čistým elektrostatickým interakcím mezi kationtem polyelektrolytu a tenzidovým aniontem dochází k akumulaci nepolárních částí tenzidů okolo kationtu polyelektrolytu. Důsledkem je agregační proces při koncentraci tenzidu, která je o několik řádů nižší než kritická micelární koncentrace v čistém rozpouštědle bez polyelektrolytů. Tyto agregáty si můžeme chováním přirovnat k „minimicelám“, které jsou zachyceny v oblastech blízko makroiontu. Těmto „minimicelám“ se častěji říká micely indukované polyelektrolytem. Tyto micely mají stejnou tendenci minimalizovat kontakt s vodou a po vytvoření micel indukovaných polyelektrolytem se silně vážou na polykationt. Distribuce však není podél řetězce rovnoměrná, ale lokalizovaná ve formě agregátů. Micely jsou vázány kooperativně na rozdíl od protiiontů, které jsou vázány nekooperativně [17].

Díky tomu, že dojde ke vzniku micel indukovaných polyelektrolytem, které jsou navázány na řetězci polyelektrolytu na polyiontech, připomínají svojí strukturou perlový náhrdelník. „Minimicely“ připomínají díky svému kulovitému tvaru perly a jsou spojeny řetězcem polymeru [16]. Tento model je zobrazený na Obr. 6.



Obr. 6: Struktura perlového náhrdelníku s detailem micel indukovaných polyelektrolytem [16].

### 2.6.1 Kritická agregační koncentrace

Hlavní řídicí silou pro samovolnou agregaci tenzidu v systému polyelektrolyt-tenzid je hydrofobní efekt, přičemž polyelektrolyt vykazuje podobnou závislost na délce řetězce, jak byla popsána v odstavci 2.3.2.

Pro charakterizaci systému je vhodné využití kritické agregační koncentrace (CAC), která je podobná kritické micelární koncentraci. Rozdíl mezi nimi je ten, že při CAC je v roztoku přítomen polyelektrolyt. Tenzidové agregáty si můžeme představit jako micely, které se

formují v úzkém koncentračním rozmezí. Jak bylo naznačeno v odstavci 2.6, tak CAC může být až o několik řádů nižší než CMC, což závisí na povaze polyiontu a tenzidového iontu [16].

## 2.7 Luminiscence

Luminiscence je jev, při kterém dochází k vyzáření energie látkou po její excitaci. Luminiscenci dělíme na několik kategorií podle toho, jakým způsobem došlo k vybuzení molekuly do excitovaného stavu.

Dle způsobů, jakými lze „dostat“ molekulu do excitovaného stavu mluvíme o žhavení, termoluminiscenci, chemiluminiscenci, bioluminiscenci, elektroluminiscenci a fotoluminiscenci. Mezi nejběžnější typy luminiscence patří chemiluminiscence, kdy dochází k excitaci díky chemickým reakcím. Bioluminiscence probíhá v živých organismech, které jsou schopny pomocí enzymaticky katalyzované reakce konvertovat chemickou energii na viditelné elektromagnetické záření. Při excitaci elektrickým proudem se jedná o elektroluminiscenci. Mezi nejčastěji analyticky využívanou luminiscenci patří fotoluminiscence. Je to jev, kdy k excitaci dochází díky elektromagnetickým vlnám [18], [19].

## 2.8 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je luminiscenční jev, který dělíme na fluorescenci a fosforescenci. Mezi nejznámější rozdíl mezi těmito luminiscenčními jevy patří rozdílná doba dosvitu způsobena díky vyzáření energie z jiných elektronových stavů [18].

### 2.8.1 Absorpce

Fluorescence i fosforescence začíná absorpcí elektromagnetického záření o určité vlnové délce, kdy dochází k přechodu elektronu ze základního stavu ( $S_0$ ) do stavu excitovaného. Když je světelné kvantum absorbováno, dochází ke změně elektronové konfigurace na konfiguraci odpovídající excitovanému stavu. V okamžiku excitace jsou reorganizovány pouze elektrony, těžší nukleony zůstávají v geometrii základního stavu. Tato skutečnost se nazývá **Franck-Condonův princip**. V důsledku principu znamená, že excitovaný stav nemá geometrii s minimální energií [20].

Absorpce je děj velmi krátký ( $10^{-15}$  s). Jedná se o spinově povolený přechod – tedy o jev pravděpodobný. Po absorpci dochází k jevu, který se značí jako vibrační relaxace, kdy dle **Kashova pravidla** víme, že fotoluminiscence probíhá z nejnižší hladiny v excitovaném stavu. Při tomto ději dochází ke ztrátě energie, která se projeví na absorpčním spektru [18]. Tato problematika bude probírána v odstavci 2.8.3.

### 2.8.2 Excitace

Jakmile se nachází molekula v excitovaném stavu, k navrácení molekuly do základního stavu může dojít pomocí deaktivčních procesů, které mohou být buď zářivé, nebo nezářivé. Právě tyto procesy jsou ilustrovány na *Obr. 7* pomocí Jablonského diagramu.

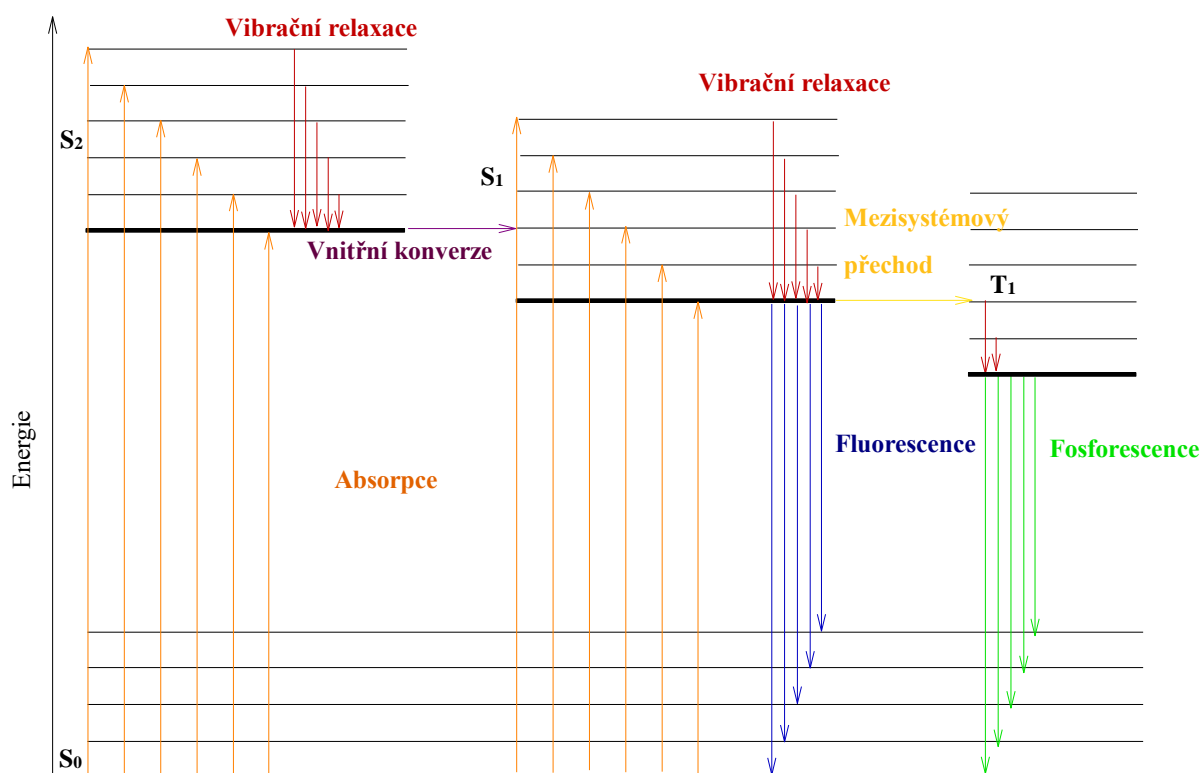
**Vnitřní konverze** je přechod mezi nejnižší excitovanou hladinou na nejvyšší vibrační hladinu základní singletové hladiny. Při tomto procesu nedojde k vyzáření energie. Energie je přeměněna na energii tepelnou.

**Fluorescence** je jev, kdy po absorpci záření a excitaci do vyššího elektronového stavu ( $S_1$ ) dochází k návratu na základní stav vyzářením kvanta elektromagnetického záření beze změny

multiplicity. Jedná se tedy o přechod z  $S_1$  do  $S_0$ . Díky tomu, že nedochází ke změně spinu, jedná se o rychlý děj s dobou dosvitu  $10^{-8}$  sekund.

Naopak **fosforescence** má dobu dosvitu  $10^{-3}$  až  $10^0$  sekund. Dochází ke změně multiplicity, kdy díky mezisystémovému přechodu (izoenergetický proces) přechází elektron ze singletového ( $S_1$ ) do tripletového stavu ( $T_1$ ). Jedná se o přechod spinově zakázaný, proto má dlouhou dobu dosvitu.

**Opožděná fluorescence** má stejnou dobu dosvitu jako fosforescence, ale vlnová délka je srovnatelná s fluorescencí. Tyto charakteristiky má, protože z hladiny v excitovaném singletovém stavu  $S_1$  přejde do stavu  $T_1$  díky mezisystémovému přestupu, a poté se opět vrátí do  $S_1$ , odkud je energie vyzářena ve formě elektromagnetického záření. Díky tomu dochází k prodloužení dosvitu s vlnovou délkou odpovídající fluorescenci [19].



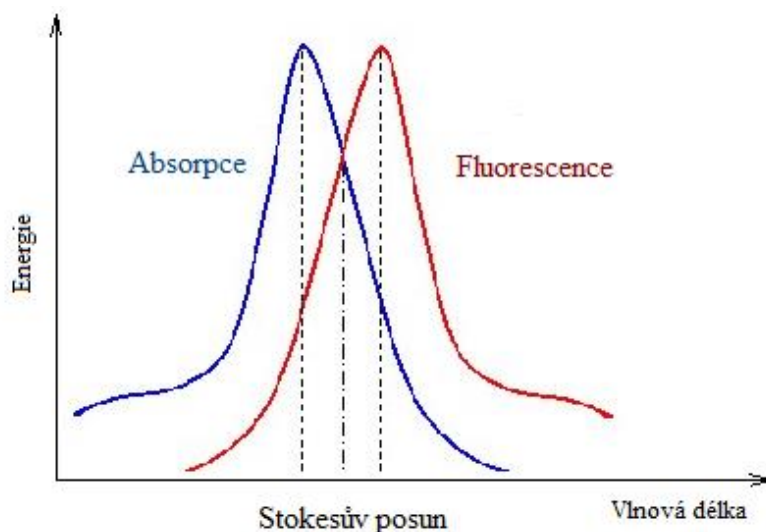
Obr. 7: Jablonského diagram.

### 2.8.3 Absorpční a emisní spektrum

Energie vyzářená je menší než energie absorbovaná. To je způsobeno vibrační relaxací. Díky této energetické ztrátě, dochází k posunu fluorescenčního spektra oproti absorpčnímu. Posun mezi absorpčním a fluorescenčním spektrem se nazývá **Stokesův posun**. Tento posun tedy značí ztrátu energie.

Spektra jsou **zrcadlově symetrická** díky tomu, že absorpce i emise z odpovídajících si vibračních hladin mají stejnou relativní pravděpodobnost. Zrcadlová symetrie i Stokesův posun jsou znázorněny na Obr. 8. Pořadí spekter je v závislosti na vlnové délce následovné: (čím vyšší vlnová délka, tím menší množství energie) první je spektrum absorpční, které je v nejnižších vlnových délkách, protože systém přijme největší množství energie. Následuje fluorescenční spektrum, protože ztratí část energie díky vibrační relaxaci. Poslední spektrum

bude spektrum fosforescence, které ztrácí energii díky vibrační relaxaci a mezisystémovému přechodu [21].



Obr. 8: Zrcadlová symetrie a Stokesův posun [21].

## 2.9 Fluorescenční sondy

Fluorescenční sondy jsou látky, které se využívají ve fluorescenční spektroskopii i fluorescenční mikroskopii. Jedná se o sloučeniny ideální pro studium interakce systému polyelektrolyt-tenzid.

Fluorescenční sondy jsou molekuly, které obsahují fluorofor, který je zodpovědný za fluorescenci. Fluorescenční sondy můžeme rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou tzv. **vnitřní sondy**. Jedná se o látky, u kterých se nemusí nijak inkorporovat fluorofor a přesto vykazují fluorescenci. Tento jev nazýváme autofluorescencí. Mezi takovéto látky patří například fluoreskující proteiny, koenzymy NADPH a NADH, flaviny, karotenoidy, chlorofyl, chitin, aromatické aminokyseliny, riboflavin, kolagen atd.

Další skupinou sond jsou **fyzikálně vázané fluorescenční sondy**. Jedná se o malé organické systémy, které jsou do systému inkorporovány díky rozpustnosti nebo elektrostatickým interakcím. Tyto sondy poté reagují na různé aspekty v systémech změnou intenzity fluorescence, změnou doby fluorescence, polohou maxima emisního pásu anebo změnou kvantového výtěžku.

**Fluorescenční značky** jsou látky, které obsahují kovalentně vázaný fluorofor na zkoumanou látku. Slouží ke značení molekul, které chceme dále pozorovat [1].

### 2.9.1 Pyren

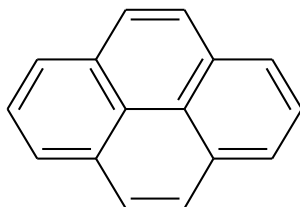
Pyren je malá organická polyaromatická velmi symetrická fluorescenční sonda. Její vzorec je znázorněn na Obr. 9. Díky svojí symetrii reaguje na polaritu ve svém okolí. Právě se symetrií je spojen jev zvaný **Hamův efekt**, kdy přechod  $S_0 \rightarrow S_1$  je zakázaný přechod a jednotlivé vibrační přechody v tomto pásu jsou poté silně závislé na polaritě okolí.

U pyrenu překryvem zakázaného prvního a povoleného druhého excitovaného stavu dochází k interakci mezi pyrenem a prostředím. Tato interakce způsobuje, že vibrační přechod 0-0 je silně závislý na polaritě rozpouštědla. Intenzita tohoto přechodu roste s polaritou



rozpouštědla. Při vlnové délce 373 nm jsme schopni najít vibrační maximum odpovídající právě přechodu 0-0. Při 383 nm je přechod 0-2, který je brán jako referenční pás.

Excimer je komplex, který je schopen vytvořit pyren spojením pyrenu v excitovaném a základním stavu. Díky této vazbě dojde ke snížení energie a tedy i k posunutí maxima fluorescence k vyšším vlnovým délkám (470 nm). Dochází ke vzniku sandwichového komplexu. Tvorba excimeru je difúzně řízený proces a díky tomu nám poskytuje informace o mikroviskozitě okolí a rozdělení jednotlivých molekul pyrenu v hydrofobních jádrech u koloidních roztoků micel [22].



*Obr. 9: Symetrická organická molekula pyrenu.*

### 3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

#### 3.1 Kritická micelární koncentrace

**Romani P. a kol.** využili pro stanovení první a druhé kritické micelární koncentrace steady-state fluorimetrii u dvou systémů a to SDS a SDS/Brij 30. SDS/Brij 30 představuje systém obsahující záporně nabitý tensid SDS a neutrální tensid Brij 30. Jako srovnávací technika byla využita konduktometrie a měření povrchového napětí. Při fluorescenci byla jako sonda využita akridinová oranž. Bylo zjištěno, že fluorimetrie je daleko citlivější metodou pro stanovení obou hodnot kritické micelární koncentrace i přes obsah kontaminantů nebo přídavných povrchově aktivních látek [10].

**Goddard E. D. a spol.** využili pro stanovení kritické micelární koncentrace neionických (Tergitol 25-L-9, Tergitol 15-S-40, Neodol 91-8), aniontových (dodecylsulfát sodný) a kationtových (cetyltrimethylammonium bromid) tensidů dvě sondy pyren a pyren-3-karboxaldehyd. Bylo zjištěno, že pro stanovení kritické micelární koncentrace je spolehlivější využití pyren-3-karboxaldehydu. Dále bylo zjištěno, že fluorescenční sondy nemají vliv na stanovení CMC [11].

#### 3.2 Interakce polyelektrolyt-tensid

Interakcí polyelektrolyt-tensid se zabýváme na Fakultě chemické VUT v Brně, v rámci Laboratoře biokoloidů. V současné době se přidala ke studiu interakce polyaniontů a kationtových tensidů také interakce polykationtů a aniontových tensidů.

**Goldraich M. a spol.** zkoumali pomocí světelné mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie mikrostruktury ve směsném roztoku dodecylsíranu sodného (SDS) a polymeru JR-400. JR-400 je kladně nabitý polymer. Jedná se o hydroxyethylcelulózu substituovanou amonnými skupinami. Při zvýšené koncentraci SDS došlo k zakalení roztoků, přičemž dochází ke vzniku mikrofáze s vločkami globulární struktury. Zároveň v supernatantu nedochází ke vzniku mikrofáze [23].

**Dongcui L. a kol.** zkoumali koacervaci aniontového tensidu dodecylsíranu sodného (SDS) a polymeru JR 400 ve vodě. Pomocí isothermální titrační kalorimetrie bylo zjištěno, že počátek fázové separace a tvorba koacervátů probíhá přibližně na hranici nábojové ekvivalence. Dochází tedy k tvorbě gelové fáze. Metastabilita u vyšších koncentrací tensidu je závislá na čase a způsobu přípravy, přičemž u vysokých koncentrací tensidu dochází k znovu rozpuštění precipitátu [24].

**Wang W. a spol.** se zaměřili na hydrogel vzniklý interakcí dodecylsulfátu sodného (SDS) a kationicky modifikované hydroxyethylcelulózy. SDS se využilo jako modelová hydrofobní látka k solubilizaci. Díky elektrostatickým interakcím mohla být tato látka inkorporována do dvou hydrogelů s jinou hustotou náboje elektrolytu. Bylo zjištěno, že hustota náboje má klíčový vliv na solubilizační kapacitu. Dalším zjištěním bylo, že difuzivita modelové látky je pozorovatelná s volnými micelami, a to v širokém koncentračním rozmezí tensidu [25].

**Chatterjee a kol.** řešili tvorbu hydrogelu gelací chitosanu a aniontového tensidu dodecylsulfátu sodného. U takto vzniklých systémů byla zjištěna vyšší mechanická pevnost a stabilita oproti hydrogelům vznikající pouze díky chitosanu. Navíc bylo zjištěno, že různá koncentrace SDS při vzniku SDS-chitosanových gelů má vliv na adsorpční kapacitu

chitosanu. Jako modelové záporně nabitě barvivo pro zjištění adsorpční kapacity byla využita kongo červeně. Nejvyšší adsorpční kapacita byla zjištěna při koncentraci SDS 4 g/l [26].

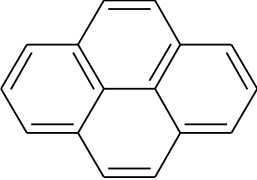
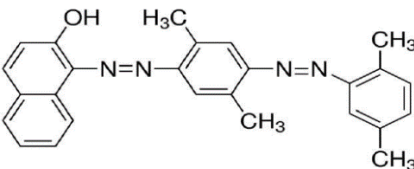
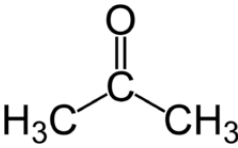
**M. Thongngam a D. Mc. Clements** se rozhodli charakterizovat interakci mezi chitosanem a modelovým záporně nabitým tenzidem (SDS). Pro charakterizaci využili tři metody, a to isotermální titrační kalorimetrie (ITC), měření pomocí selektivní elektrody (SSE – Sufractant Selective Electrode) a turbidimetrie (měření zákalu). Pomocí ITC a SSE bylo zjištěno, že při vázání SDS na chitosan dochází k vysoce exotermní interakci. Turbidimetrie ukazuje, že chitosan vytváří nerozpustné komplexy s dodecylsulfátem sodným, které silně rozptylují světlo. Celkový závěr z jejich měření je, že chitosan váže přibližně 4 mM SDS na 0,1 hm. % chitosanu než dojde k jeho nasycení pomocí tenzidu. V přítomnosti 100 mM NaCl došlo ke zvýšení volného SDS, což mělo za následek sníženou schopnost tvorby komplexu obou komponent [27].

**Nichifor a spol.** se zabývali interakcí mezi dextranem s různými substituenty na aminochloridové skupině (délka uhlíků: 2, 4, 8, 12) a alkylsulfátem sodným (počet atomů uhlíku: 8, 10, 12, 14, 16). Interakce byla měřena pomocí vodivostních a fluorescenčních měření (za využití sond: pyren, 1,3,6-difebylhexatrien (DPH), sodná sůl 1-pyrenbutyrové kyseliny). Bylo zjištěno, že se povrchové aktivní látky váží na polymer již při velmi nízkých koncentracích ( $10^{-6}$  M) za tvorby agregátů. Byla také dokázána existence kritické agregační koncentrace, která se nacházela před kritickou micelární koncentrací. Při CAC dochází k propojování vytvořených agregátů tenzidů s polyeketrolyty. Nad CAC dochází k výrazným změnám vlastností (hydrofobicita, velikost, schopnost solubilizace) v závislosti na koncentraci tenzidu. S rostoucí koncentrací a hydrofobicitou polymeru docházelo k posunu CAC k vyšším hodnotám. Přičemž rostoucí hydrofobicita polymeru měla pozitivní vliv na stabilitu systému [28].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola obsahuje jak chemikálie, které byly využívány při přípravě vzorků, tak postupy, jak byly vzorky připravovány a metody měření a vyhodnocování dat, které byly využity při zpracovávání této práce.

### 4.1 Chemikálie

Polyelektrolyt:	<b>Dextran hydrochlorid</b> Powder Sigma Aldrich Číslo šarže: SLBF6034V CAS: 9012-76-4	
Tenzid:	<b>Dodecylsulfát sodný (SDS)</b> Vzorec: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ Sigma Aldrich Číslo šarže: 1353471 CAS: 151-21-3 Čistota: $\geq 99,0\%$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$
Fluorescenční sonda:	<b>Pyren</b> Vzorec: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ $M_R = 202,26$ Fluka Číslo šarže: 430166/1 CAS: 1299-00-0	
Barviva:	<b>Olejová červeně</b> Vzorec: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ $M_R = 408,49$ Sigma Aldrich Číslo šarže: 018K0669 CAS: 1320-06-5	
Ostatní chemikálie:	<b>Chlorid sodný</b> Vzorec: $\text{NaCl}$ $M_R = 58,44$ Lach-Ner, s.r.o. Číslo šarže: PP/2009/06278 CAS: 7647-14-5 <b>Deionizovaná voda</b> Vzorec: $\text{H}_2\text{O}$ (ELGA) <b>Aceton</b> Vzorec: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $M_R = 58,08$ CAS: 67-64-1	

## 4.2 Příprava vzorků

Vzorky pro studium interakce se skládají z dextranu hydrochloridu (DEAE) jako polykationtu a dodecylsulfátu sodného (SDS) jako aniontového tenzidu. Byly připravovány koncentrační řady jak s konstantní koncentrací DEAE (2 hm. % a 0,25 hm. %) a proměnlivou koncentrací SDS od 0,005 mM do 90 mM, tak i s konstantní koncentrací SDS (8 mM) a proměnlivou koncentrací DEAE (od 0,005 hm. % do 2 hm. %). Vzorky byly připravovány suchou i mokrou cestou pro stanovení solubilizačních vlastností i pro stanovení kritické agregační koncentrace. Vzorky byly připravovány jak ve vodném prostředí, tak v prostředí 0,15 M NaCl.

Pro stanovení kritické micelární koncentrace byla připravena koncentrační řada dodecylsulfátu sodného (ve vodě i v 0,15 M NaCl) a použita fluorescenční sonda pyren.

### 4.2.1 Mokrý cesta

Pro použití této metody přípravy vzorků musely být připraveny zásobní roztoky SDS i DEAE o požadované koncentraci. Vzorky pro studium interakce byly připravovány až ze zásobních roztoků. Zásobní roztoky SDS i zásobní roztoky DEAE byly připravovány buď ve vodě, nebo v 0,15 M roztoku NaCl, který se připravil rozpuštěním 8,766 g NaCl v 1000 ml deionizované vody.

Při přípravě zásobního roztoku DEAE bylo na váhách naváženo potřebné množství polymeru. Byly připravovány roztoky DEAE o koncentracích 4 hm. % a 0,5 hm. % proto, aby v objemu 6 ml, kde se nacházel jak polymer (3 ml), tak tenzid (3 ml), byla jejich koncentrace 2 hm. % a 0,25 hm. %. Navážené množství bylo rozpuštěno v 0,15 M NaCl nebo v deionizované vodě a roztok byl ponechán přes noc na magnetické míchačce, dokud nedošlo k úplné homogenizaci zásobního roztoku.

Zásobní roztok SDS byl připravován obdobně jako v případě přípravy polymeru. Bylo naváženo potřebné množství SDS pro přípravu zásobního roztoku. Navážené množství bylo rozpuštěno v 0,15 M NaCl nebo v deionizované vodě. Takto připravený zásobní roztok byl ponechán na magnetické míchačce přes noc pro úplnou homogenizaci všech složek.

Následně připravené zásobní roztoky byly použity pro přípravu vzorků pro studium interakcí. V případě konstantní koncentrace DEAE byly do vialek napipetovány 3 ml roztoku polymeru. Množství zásobního roztoku SDS záviselo na výsledné koncentraci SDS ve vialce, kdy zbytek do 3 ml byl doplněn 0,15 M roztokem NaCl nebo vodou. Vialky byly poté zavíčkované, protřepány na vortexu a ponechány na třepačce do následujícího dne.

Při konstantní koncentraci SDS bylo do suchých vialek napipetováno množství SDS i DEAE v závislosti na koncentraci obou komponent ve vzorku. Do vialek bylo poté doplněno množství roztoku na 6 ml pomocí 0,15 M NaCl nebo vody. Vialky byly poté zavíčkované, promíchány na vortexu a ponechány na třepačce do následujícího dne.

### 4.2.2 Suchá cesta

Suchá cesta přípravy spočívala v navážení obou komponent systému do suchých vialek. Po navážení polyelektrolytu i tenzidu do vialky bylo napipetováno 6 ml 0,15 M NaCl nebo deionizované vody. Vzorky byly promíchány na vortexu a následně nechány na třepačce minimálně 24 hodin.

### 4.2.3 Příprava zásobního roztoku fluorescenční sondy

Při pozorování agregace systému SDS a DEAE byl použit pyren jako fluorescenční sonda. Pro přípravu zásobního roztoku pyrenu bylo na analytických vahách naváženo 1,0 mg pyrenu o molekulové hmotnosti  $202,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Navážené množství bylo kvantitativně převedeno do odměrné baňky o objemu 50 ml. Zásobní roztok fluorescenční sondy o koncentraci  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  byl připraven úplným rozpuštěním navážky a následným doplněním roztoku acetonem po rysku.

### 4.2.4 Stanovení CMC s fluorescenčními sondami

Byla připravena koncentrační řada SDS pro stanovení kritické micelární koncentrace jak v 0,15 M NaCl tak ve vodě. Zavedení fluorescenční sondy pyrenu spočívalo v napipetování daného množství fluorescenční sondy v těkavém rozpouštědle (aceton) do suchých vialek. Těkavé rozpouštědlo se následně nechalo z vialek odpařit. Do takto připravených vialek byl napipetován roztok SDS dle koncentrační řady. Objem ve vialkách byl doplněn na 6 ml pomocí 0,15 M NaCl nebo deionizované vody. Koncentrace pyrenu ve vzorku činila  $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Následně byly vialky umístěny na třepačku minimálně na 24 hodin, aby došlo k homogenizaci vzorků.

### 4.2.5 Stanovení CAC s fluorescenčními sondami

Při stanovení CAC s fluorescenčními sondami byl použit stejný postup pro přípravu vialek se sondou pyrenem jako v odstavci 4.2.4. Následně do připravených vialek byl nachystán vzorek mokrou cestou popsanou v odstavci 4.2.1 nebo suchou cestou popsanou v odstavci 4.2.2.

### 4.2.6 Solubilizační experimenty

Pro tyto testy bylo využito barvivo olejová červeně O. Příprava vzorků byla obdobná jako v odstavcích 4.2.1 a 4.2.2 s rozdílem, že před promícháním vzorků na vortexu a umístěním na třepačku do následujícího dne, bylo přidáno malé množství olejové červeně O v suchém stavu. Solubilizace barviva do vzorků byla pozorována vizuálně.

Při přípravě vzorku pro zjištění solubilizace olejové červeně do DEAE bylo do suché vialky napipetováno 6 ml 0,25 hm. % DEAE a do něho přidáno malé množství olejové červeně v suchém stavu. Takto připravený vzorek byl nechán na třepačce 168 hodin.

## 4.3 Metody a standardní vyhodnocení

### 4.3.1 Fluorescenční spektroskopie

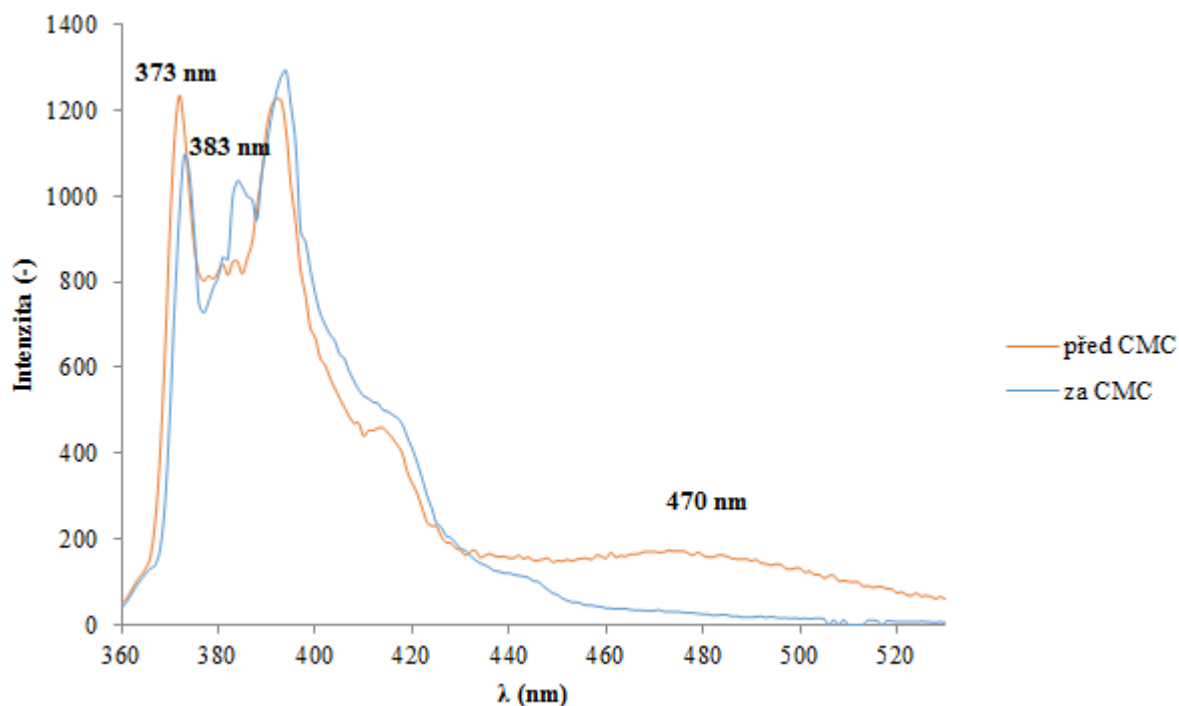
Při použití metody fluorescenční spektroskopie byla využita sonda pyren. Fluorescenční spektra při měření kritické micelární a kritické agregační koncentrace byla měřena na fluorimetru AMINCO – Bowman Series 2.

U měření emisních spekter byl excitační monochromátor nastavený na 335 nm a spektrum bylo měřeno v rozmezí od 360 nm do 530 nm. Ve spektru nás zajímala intenzita prvního maxima při 373 nm a třetího maxima při 383 nm. Jejich poměr se nazývá emisní polaritní index (EmPI) a reaguje na polaritu.

Při měření excitačních spekter byl emisní monochromátor nastavený na 392 nm. Spektrum bylo snímáno v rozmezí od 310 nm do 340 nm. Poměrem intenzit při 333 nm a 338 nm získáme excitační polaritní index (ExPI), který opět reaguje na polaritu okolí.

Další parametr, který se využívá při vyhodnocování, je poměr intenzity při 373 nm, což odpovídá fluorescenci monomeru, a 470 nm odpovídající maximu fluorescence excimeru. Tento poměr je označován jako excimer ku monomeru (Ex:Mo) a vypovídá o obsahu pyrenu v hydrofobních jádrech [11], [20].

Ke zpracování dat z fluorescenčního měření byl využit OriginPro 8.1, díky kterému byly vypočteny parametry Boltzmannova modelu.



Obr. 10: Změny v emisním spektru pyrenu v závislosti na koncentraci tenzidu.

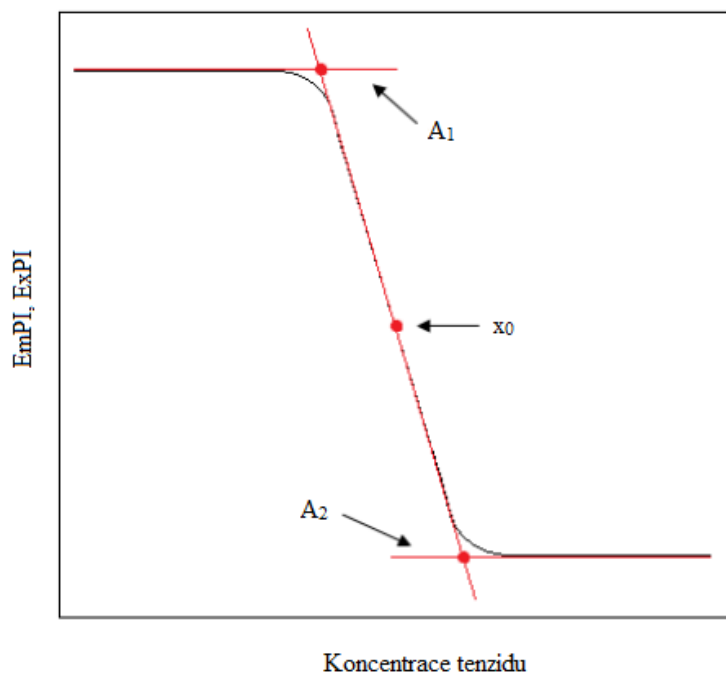
#### 4.3.2 Emisní a excitační polaritní index

Emisní i excitační polaritní index v závislosti na koncentraci vykazuje klesající sigmoidní křivku. Tato závislost je prokládána pomocí Boltzmannova modelu. Boltzmannova křivka má následující tvar:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}} + A_2 \quad (1)$$

Proměnná  $y$  odpovídá EmPI nebo ExPI, nezávislá proměnná  $x$  označuje celkovou koncentraci tenzidu, kdy  $x_0$  je inflexní bod a  $\Delta x$  udává strmost poklesu křivky.  $A_1$  je horní limita sigmoidní křivky,  $A_2$  je poté dolní limita sigmoidní křivky [29].

Na Obr. 11 můžeme vidět parametry, které díky Boltzmannově modelu získáme pro danou závislost. Bod  $x_0$  je inflexní bod, jehož souřadnice na ose  $x$  odpovídají kritické micelární koncentraci. První zlom, který je znázorněn bodem  $A_1$  charakterizuje začátek agregace. Druhý zlom znázorněný bodem  $A_2$  značí naopak konec agregace [30].



Obr. 11: Boltzmannova závislost a její charakteristické parametry [30].

Z pohledu fluorescenční sondy může zlom v inflexním bodu být zapříčiněn dvěma jevy. V prvním případě se bavíme o různých vlastnostech vznikajících micel a vlastnostech micel už ustálených za CMC. V oblasti zlomu mohou vznikat premicelární agregáty, jejichž jádro ještě není dokonale zformované a je přístupné vodě, což má za následek pouze mírné klesání intenzity EmPI nebo ExPI. V tomto modelu úplné micely vznikají až u bodu A<sub>2</sub>. Ve druhém případě v inflexním bodě již dochází ke vzniku plnohodnotných micel, jejichž vlastnosti se díky zvyšující koncentraci tenzidu nemění a důvodem klesání EmPI nebo ExPI je tedy pouze jejich množství. Ihned po CMC totiž dochází ke vzniku malého množství micel, které jsou schopny solubilizovat jen část fluorescenční sondy. Postupným zvyšováním koncentrace tenzidu dochází ke vzniku většího množství micel a tedy i solubilizace většího a většího množství sondy [1].

I přes hydrofobní povahu je pyren ve vodě částečně rozpustný. Pokud by ve vodě rozpustný nebyl, nebyl by zaznamenán žádný signál ze systémů před kritickou micelární koncentrací, kdy se povrchově aktivní látky shromažďují na mezifázovém rozhraní a pyren je ve vodném roztoku. Při klesání křivky již dochází k tvorbě micel a pyren vykazuje signál z hydrofobního prostředí nacházejícího se v jádru micel.

Musíme si však uvědomit, že z důvodu signálu pyrenu i z vodného prostředí dochází k mírnému zkreslení výsledků. K nejmenšímu zkreslení dochází při dostatečném vzniku agregátů [30].

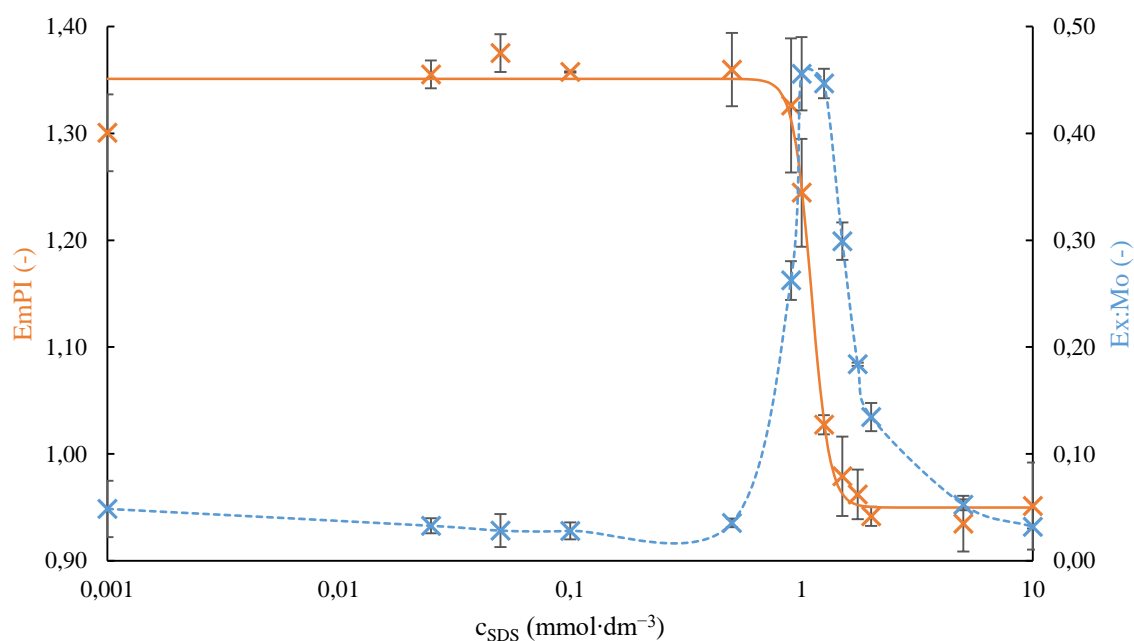
#### 4.3.3 Excimer a monomer

Pro popsání systému se využívá poměr Ex:Mo. Tento parametr charakterizuje tvorbu excimeru ve vzorcích. Jedná se o difúzně řízený proces, protože spolu interagují dvě molekuly pyrenu – jedna v základním a druhá v excitovaném stavu. Pokud se jedná o difúzně



řízený proces, dostáváme díky tomuto parametru informaci ohledně mikroviskozity hydrofobního jádra [31].

Nejvyšší intenzita signálu Ex:Mo je v oblasti kritické agregační nebo kritické micelární koncentraci. Před CMC nebo CAC nedochází ke vzniku micel. Jakmile vzniká micela, tak se do hydrofobního jádra naváže více molekul pyrenu. Je to kvůli tomu, že pyren má hydrofobní charakter a nově vzniklá micela je jediné hydrofobní místo v systému. Díky tomu, že se v jednom jádře nachází více molekul pyrenu, dochází právě ke vzniku excimeru. Intenzita fluorescence za CMC nebo CAC klesá, protože dochází k vzniku většího množství micel a pyren se rovnoměrněji rozdělí do vznikajících micel a pravděpodobnost vzniku excimeru se snižuje. Na Obr. 12 můžeme vidět popsanou závislost Ex:Mo na koncentraci tenzidu, kde si můžeme všimnout, že právě vrchol Ex:Mo se nachází nad inflexním bodem EmPI. Oba tyto parametry nám určují stejnou hodnotu CMC nebo CAC.

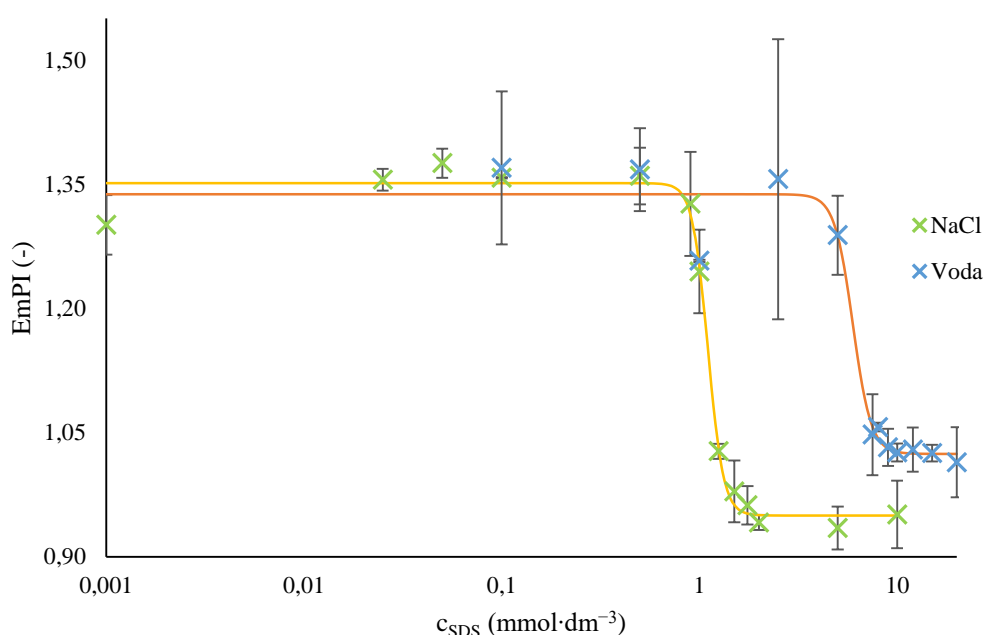


Obr. 12: Závislost EmPI a Ex:Mo na koncentraci tenzidu SDS v  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl. Hladkou plnou čarou je zobrazena závislost Boltzmanova modelu odpovídající datům pro EmPI. Hladkou čárkovanou čarou pro názornost jsou propojeny body závislosti Ex:Mo na koncentraci tenzidu.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Chování tenzidů ve vodných roztocích

Systémy tenzid-polykationt byly připravovány ve vodě a  $0,15 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodném roztoku chloridu sodného. Pro úplné pochopení chování systému dvou složek bylo nejdříve pozorováno chování samotných tenzidů ve zmíněných prostředích pomocí fluorescenční spektroskopie. Na *Obr. 13* můžeme vidět závislost  $EmPI$  na zvyšující se koncentraci SDS ve vodě i  $0,15 \text{ M NaCl}$ . Již na tomto systému můžeme pozorovat významný vliv vodného roztoku chloridu sodného, který posunul CMC k nižším hodnotám. Obě koncentrační řady jsou proloženy Boltzmannovým modelem pro zjištění přesné hodnoty CMC. Pro systém ve vodě byla určena CMC na hodnotu  $5,97 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pro systém v  $0,15 \text{ mM NaCl}$  na hodnotu  $1,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



*Obr. 13: Závislost  $EmPI$  na koncentraci SDS ve vodě a v  $0,15 \text{ M NaCl}$ .*

### 5.2 Interakce SDS a DEAE

Byly připraveny řady jak s konstantní koncentrací dextranu hydrochloridu, tak s konstantní koncentrací dodecylsulfátu sodného. Systém byl zkoumán jak pomocí olejové červeně O (solubilizační experimenty), tak pomocí pyrenu (fluorescenční spektroskopie). Pomocí olejové červeně byl zkoumán systém vizuálně. Při použití pyrenu a fluorescenční spektroskopie jsme zkoumali pouze supernatant nad vzniklým hydrogelem – laicky řečeno zkoumali jsme, co zůstalo v roztoku po interakci obou komponent.

Před solubilizačními testy muselo být také zjištěno, zda po modifikaci dextranu, za účelem získu kladně nabitého polymeru, nedošlo ke vzniku oblasti, kde by se mohla solubilizovat olejová červeně O jakožto hydrofobní barvivo. I po 168 hodinách na třepačce nedošlo k žádné solubilizaci barviva DEAE.

Vzorky pro solubilizační experimenty posloužily pro seznámení se systémem a pro zjištění, ve které oblasti by se mohla nacházet CAC a od jaké koncentrace dochází k fázové separaci. Díky těmto experimentům byly navrženy vzorky pro studování systému pomocí

fluorescenční spektroskopie. Proto se na obrázcích neshoduje počet vzorků na fotce s počtem vzorků v grafu. Vzorky jsou však rozděleny na oblasti, které se vyskytovaly jak v experimentech s olejovou červení O tak v experimentech s pyrenem. U některých vzorků bylo znemožněno měření pomocí fluorescenční spektroskopie, a to buď kvůli zakalenosti vzorku, nebo zgelovatění supernatantu popřípadě celého vzorku.

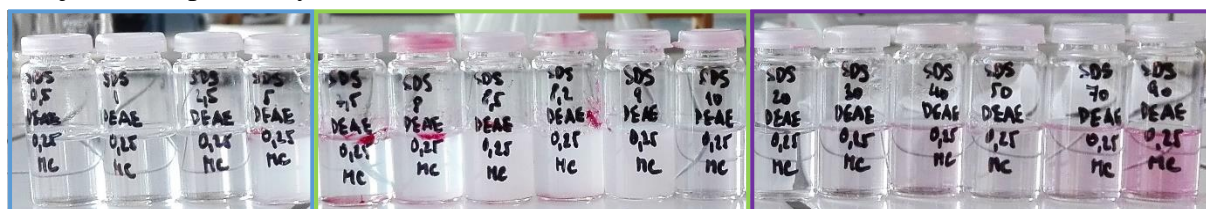
Většina grafů obsahuje křivku odpovídající Boltzmannovu modelu. Tento model sloužil k určení CAC u jednotlivých systémů. Všechny koncentrační řady byly připraveny třikrát za účelem eliminaci chyb.

### 5.2.1 Konstantní koncentrace DEAE v systému tenzid-polykationt

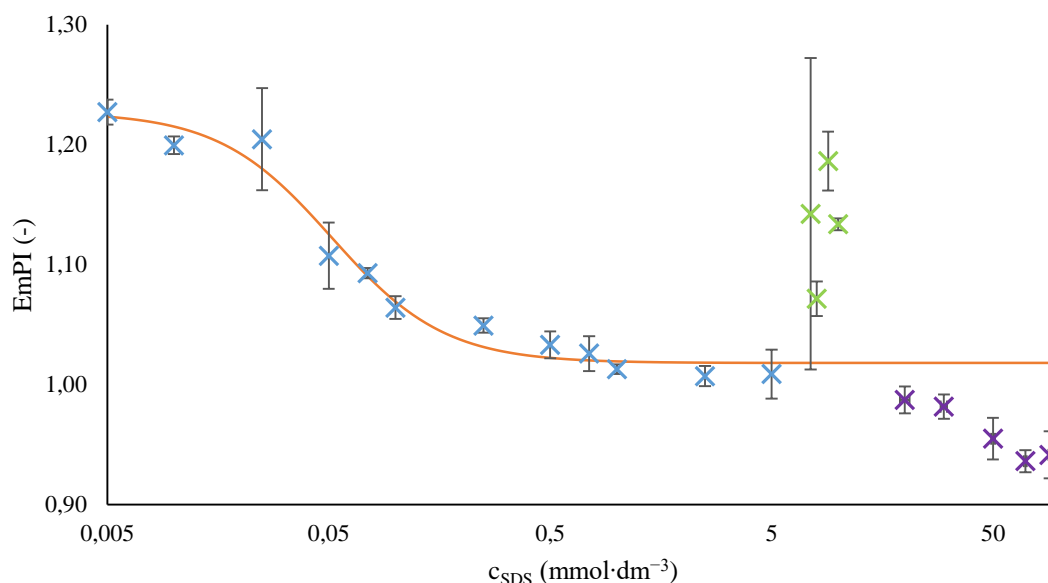
Pro zkoumání systému tenzid-polykationt jsme zvolili dvě koncentrace DEAE, a to 0,25 hm. % a 2 hm. %.

#### 0,25 hm. % DEAE ve vodě a 0,15 mmol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl

Mokrý cesta přípravy nám umožňuje zkoumat systémy při velmi nízkých koncentracích, kde jsme schopni zachytit i CAC.



× Oblast pro určení CAC    × Oblast fázové separace    × Oblast bez gelové fáze



Obr. 14: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 0,25 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou cestou přípravy ve vodě. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělena do tří oblastí dle chování, ve druhé části obrázku vidíme závislost  $EmPI$  na zvyšující se koncentraci SDS s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému.

Na Obr. 14 můžeme vidět koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE připravenou mokrou cestou ve vodě. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do 3 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. Od koncentrace

0,005 mmol·dm<sup>-3</sup> do koncentrace 4,5 mmol·dm<sup>-3</sup> tenzidu nedochází ke vzniku fázově separovaného gelu a tato část koncentrační řady slouží k určení CAC systému. Hodnota kritické agregační koncentrace ve vodě v tomto systému byla určena na 0,05 mmol·dm<sup>-3</sup>. Můžeme vidět snížení hodnoty CAC z 5,97 na 0,05 mmol·dm<sup>-3</sup> oproti systému, který obsahuje pouze tenzid. Vliv přidavku DEAE na CAC je tedy značný.

V další oblasti (od 5 mM SDS) již dochází k fázové separaci a značnému zakalení supernatantu. Gel, který vzniká, je poměrně nesouvislý, avšak červeně obarvený, což značí přítomnost i tenzidu v gelu. Při prozkoumání závislosti EmPI na koncentraci tenzidu, tak vidíme, že v této oblasti dochází ke zvyšování emisního polaritního indexu. Je to díky tomu, že i když dochází ke zvyšování koncentrace tenzidu a intenzita by měla zůstat na stejné úrovni, dochází ke stabilizaci systému díky vyloučení gelové fáze. Pyren vázaný v gelové fázi neslijeme v supernatantu. V supernatantu se nachází právě pyren, který se nesolubilizuje do micel v gelové fázi. Koncentrace tenzidu v supernatantu není tak vysoká, aby došlo ke vzniku micel, a pyren tedy vykazuje signál z vodného prostředí.

V poslední oblasti (od 15 mM SDS) již nedochází ke vzniku gelu v žádném ze vzorků. Dochází pouze k obarvení supernatantu díky dostatečné koncentraci tenzidu k vytvoření micel. I ze závislosti EmPI na koncentraci tenzidu můžeme vidět signál z hydrofobní oblasti.

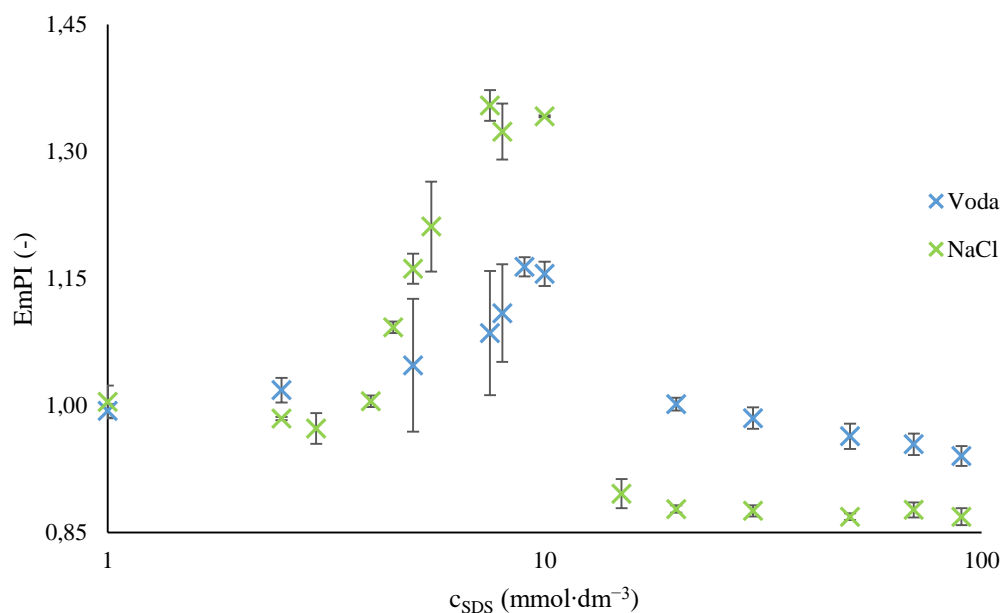


Obr. 15: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 0,25 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou cestou přípravy v 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělená do tří oblastí dle chování, ve druhé části obrázku vidíme závislost EmPI na zvyšující se koncentraci SDS s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému.

Na Obr. 15 můžeme vidět koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE připravenou mokrou cestou v 0,15 M vodného roztoku NaCl. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do 3 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. Od 0,005 mmol·dm<sup>-3</sup> do 4,5 mmol·dm<sup>-3</sup> tenzidu nedochází k fázové separaci a tato část opět slouží k určení CAC SDS v přítomnosti NaCl a DEAE. Tato hodnota byla určena na 0,08 mmol·dm<sup>-3</sup>. Bez přídavku DEAE je hodnota CMC v NaCl určena na 1,1 mmol·dm<sup>-3</sup>. Opět můžeme pozorovat vliv DEAE na snížení hodnoty CMC.

Ve druhé části již vidíme fázovou separaci (od 5 mM SDS). Na rozdíl od vodného prostředí nedochází ke vzniku zakalení. Toto zakalení je potlačeno zvýšením iontové síly prostředí a má za následek právě vznik hydrogelu. V této oblasti dochází ke vzniku různého množství gelu. Červená barva gelu i změna EmPI potvrzuje výskyt micel tenzidu v gelu.

V poslední části (od 15 mM SDS) koncentrační řady dochází taktéž ke vzniku hydrogelu, ale na rozdíl od druhé oblasti si můžeme všimnout zabarvení supernatantu. Tento jev se dá vysvětlit tím, že koncentrace SDS, která není vázána v hydrogelu je dostatečná pro vznik micel a solubilizovací barviva. Tuto teorii nám potvrzuje i graf, kde dochází opět k návratu EmPI do hydrofobní oblasti.

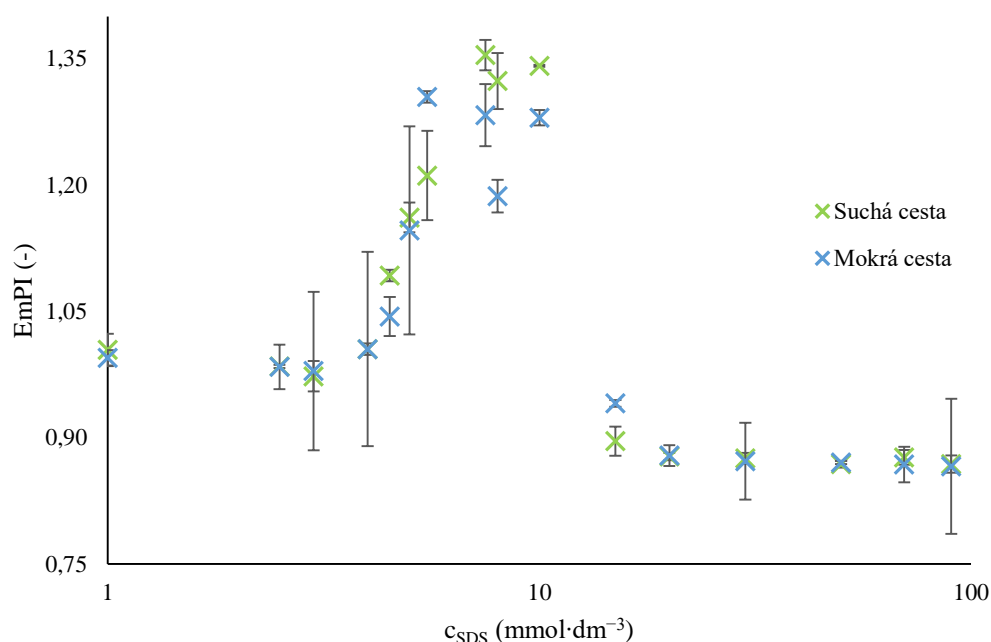


Obr. 16: Koncentrační řady s konstantní koncentrací DEAE 0,25 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravené suchou cestou ve vodě (modře orámovaná fotka) a v 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl (zeleně orámovaná fotka).



Suchá cesta přípravy nám nedovoluje jít do tak nízkých koncentrací jako je tomu u cesty mokré – není možné se dostat do koncentrací, kde by byla zaznamenatelná CAC. Proto pomocí suché cesty porovnáme hlavně rozdíl v prostředí a rozdíl v metodě přípravy.

Na *Obr. 16* můžeme vidět koncentrační řady, které byly připraveny suchou cestou. Obrázek má demonstrovat vliv vody a NaCl na systém i při suché cestě přípravy. Již v první části obrázku při porovnání „kvality“ vzniku gelu můžeme znovu prohlásit, že chlorid sodný napomáhá fázové separaci. Ve vodném prostředí si můžeme všimnout opět zakalenosti vzorků, kdy tento trend se v prostředí chloridu sodného nenachází. To, že 0,15 M NaCl napomáhá vzniku hydrogelu, nám potvrzují i vyšší hodnoty  $EmPI$  právě u vzorků v prostředí NaCl v oblasti fázové separace. Počátky agregace jsou u obou prostředí obdobné, ale u 5 mM SDS již můžeme vidět zvýšené hodnoty  $EmPI$  v prostředí NaCl a u pokusu s olejovou červení již můžeme pozorovat vznik hydrogelu. Ve vodě opět na rozdíl od prostředí s NaCl nevzniká od koncentrace 20 mM SDS hydrogel a dochází pouze k zabarvení supernatantu.



*Obr. 17: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 0,25 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou a suchou cestou přípravy v 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl.*

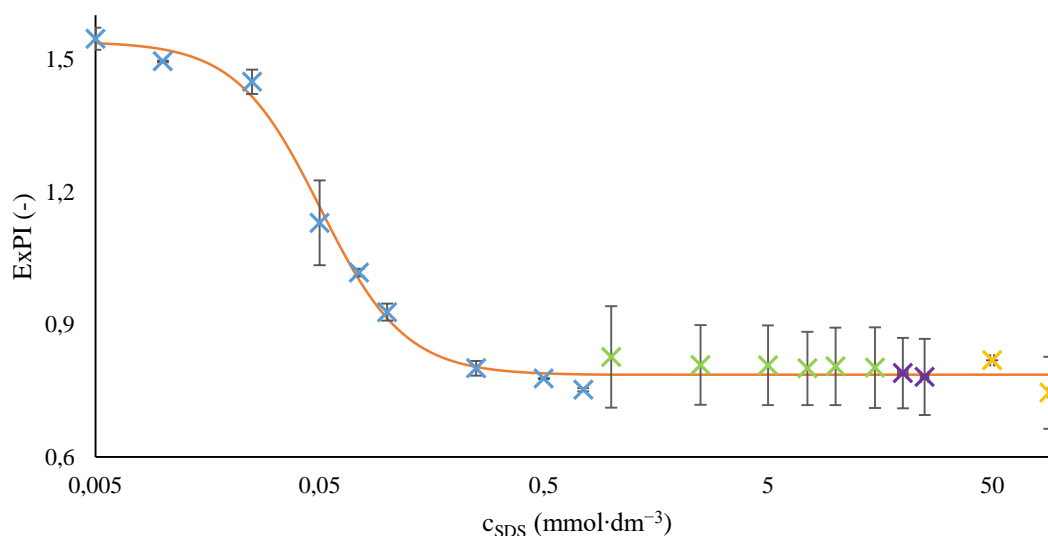
Na *Obr. 17* můžeme vidět porovnání metody přípravy. Metody přípravy nemají takový vliv na systémy jako je tomu například u použitého prostředí interakce. Většina bodů v grafu se překrývají, a to hlavně před a za oblastí fázové separace. V oblasti fázové separace dochází ke stabilizaci systému díky vyloučení gelové fáze a rozdíly tedy vznikly převážně díky chování nestabilního systému.

## 2 hm. % DEAE ve vodě a 0,15 mmol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl

Mokrá cesta přípravy nám dovoluje přípravu i velmi nízkých koncentrací tenzidů, kde jsme schopni zachytit i CAC.



× Oblast pro určení CAC   × Oblast průhledných gelů   × Oblast atypického chování   × Oblast vyšších koncentrací



Obr. 18: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 2 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou cestou přípravy ve vodě. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělena do čtyř oblastí dle chování, ve druhé části obrázku vidíme závislost ExPI na zvyšující se koncentraci SDS s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému.

Na Obr. 18 vidíme koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE připravenou mokrou cestou ve vodě. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do 4 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. V první oblasti máme vzorky od koncentrace 0,005 mM do 0,75 mM tenzidu. V této části nedochází k fázové separaci a tato oblast slouží k určení CAC s vyšší koncentrací DEAE. Tato hodnota byla určena na 0,06 mmol·dm<sup>-3</sup>, což je výrazný posun oproti CMC SDS ve vodě, která je 5,97 mmol·dm<sup>-3</sup>.

Druhá oblast (od 1 mM SDS) se vyznačuje vznikem průhledného gelu, ve kterém nedošlo ani k solubilizaci olejové červeně a ani k rapidnímu zvýšení ExPI, které jsme měli možnost vidět u koncentrační řady s 0,25 hm. % DEAE. Nabízí se zde otázka, zda průhledný gel není tvořený převážně DEAE a SDS zde působí hlavně jako impuls ke vzniku gelu. U této oblasti si můžeme všimnout poměrně velkých chybových úsečků, což značí nestabilitu systému.

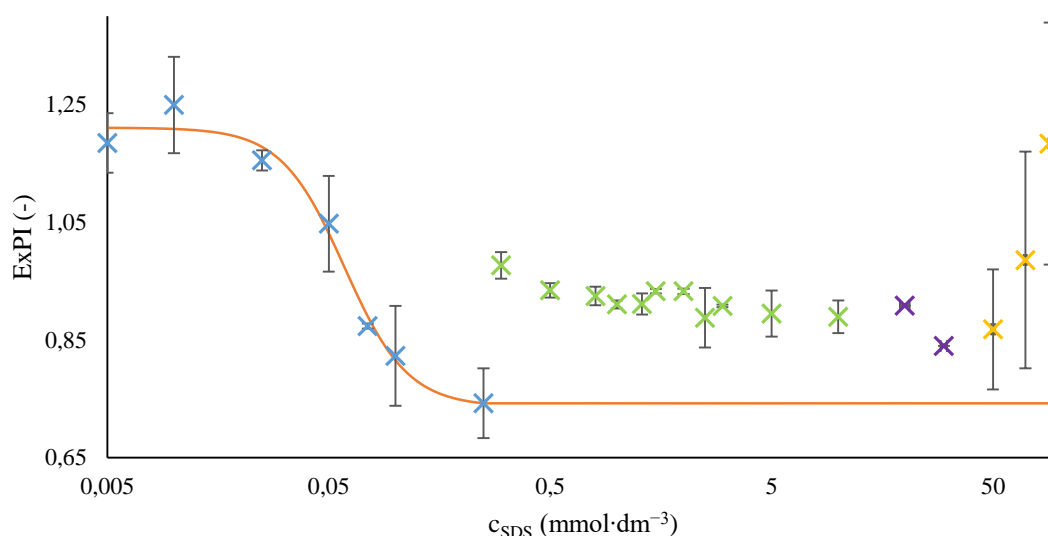
Třetí oblast vyniká poněkud zvláštním chováním vzorků. Kolem koncentrace 15 mM SDS dochází k postupnému tuhnutí supernatantu a vyvrcholí zgelováním celého vzorku při 30 mM SDS. Toto chování nemá u systému polyaniont a kladně nabitý tenzid obdoby. Opět se v této oblasti vyskytují poměrně velké chybové úsečky, což značí nestabilitu systému.

V poslední oblasti (od 40 mM) již dochází ke vzniku „normálních“ hydrogelů. Zajímavostí je, že u 90 mM SDS nedošlo ke vzniku hydrogelu. Toho si můžeme všimnout jak

u solubilizačních experimentů, tak u poklesu ExPI do hydrofobní oblasti. Pro ucelení poznatků byly připraveny vzorky s vyšší koncentrací SDS (100 mM, 125 mM a 150 mM), a ani v jednom ze vzorků nedocházelo ke vzniku hydrogelu.



× Oblast k určení CAC   × Oblast fázové separace   × Oblast atypického chování   × Oblast vyšších koncentrací



Obr. 19: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 2 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou cestou přípravy v  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku NaCl. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělená do čtyř oblastí dle chování, ve druhé části obrázku vidíme závislost ExPI na zvyšující se koncentraci SDS s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému.

Na Obr. 19 vidíme koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE připravenou mokrou cestou v  $0,15 \text{ M}$  NaCl. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do 4 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. V první oblasti máme vzorky od koncentrace  $0,005 \text{ mM}$  do  $0,25 \text{ mM}$ . Díky této oblasti jsme opět schopni určit CAC, a to na hodnotu  $0,07 \text{ mM}$  SDS. Opět si můžeme povšimnout poklesu z hodnoty 1,1 na  $0,07 \text{ mM}$  SDS díky přidavku DEAE.

Ve druhé oblasti (od  $0,3 \text{ mM}$  SDS) již dochází k fázové separaci. Tady na rozdíl od vodného prostředí vidíme typicky červeně zbarvený (díky solubilizaci hydrofobního barviva) a zakalený hydrogel. Potvrzují nám to i zvýšené hodnoty ExPI. Na rozdíl od gelů vznikajících ve vodném prostředí můžeme prohlásit, že gely jsou tvořeny jak DEAE tak SDS. Potvrzují nám to jak solubilizační testy, tak i hodnoty ExPI.

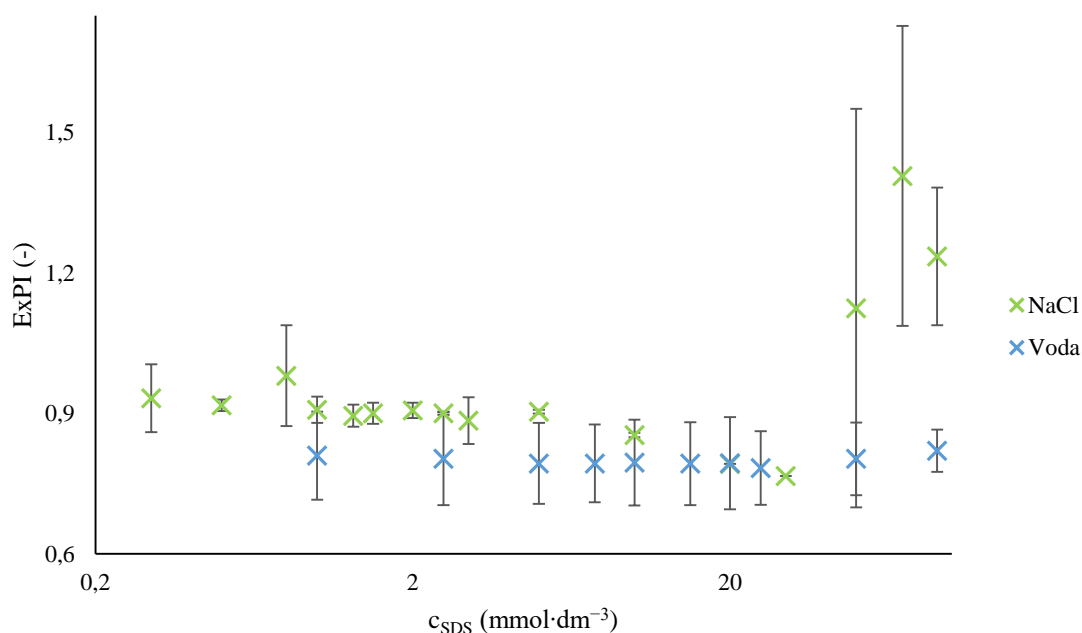
Třetí oblast je naopak shodná s koncentrační řadou připravovanou ve vodě. Opět od koncentrace  $15 \text{ mM}$  SDS dochází k postupnému tuhnutí supernatantu až u  $30 \text{ mM}$  SDS dochází ke zgelování celého vzorku. Je zde však patrný rozdíl v tom, že u dna vialek



dochází ke vzniku zakalenější části gelu, jak lze pozorovat ze solubilizačních experimentů. Tento jev můžeme připisovat zvýšené iontové síle.

V poslední oblasti již pozorujeme vznik gelů s tekutým supernatantem. To nám potvrzují i hodnoty ExPI, které jsou značně zvýšené.

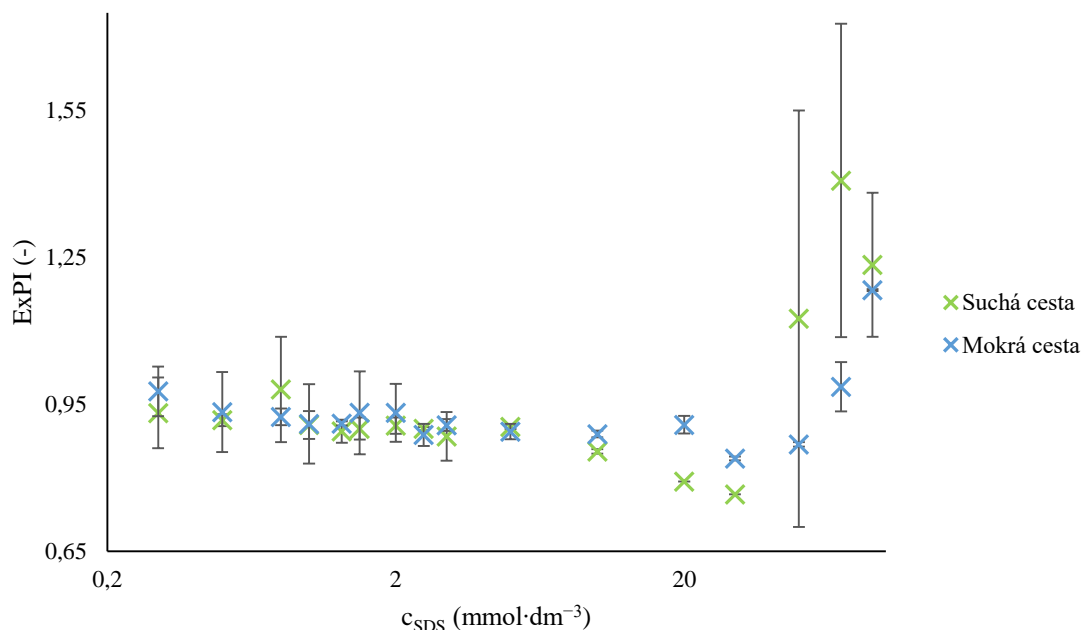
Suchá cesta přípravy nám nedovoluje přípravu vzorků s velmi nízkými koncentracemi, a tak opět využijeme tyto řady k porovnání vlivu prostředí na chování systému a také k porovnání metod přípravy.



Obr. 20: Koncentrační řady s konstantní koncentrací DEAE 2 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravené suchou cestou ve vodě (modře orámovaná fotka) a v 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> vodného roztoku NaCl (zeleně orámovaná fotka).

Na Obr. 20 můžeme vidět vliv prostředí na suchou cestu přípravy. V první části obrázku si můžeme všimnout, že u vodného prostředí dochází ke vzniku průhledných gelů a občasnému mírnému zakalení supernatantu, kdežto u prostředí s 0,15 M NaCl dochází ke vzniku „pravých“ hydrogelů bez zakaleného supernatantu. U nejvyšších koncentrací SDS dochází v prostředí 0,15 M NaCl ke vzniku gelu, ve vodě vznik hydrogelů nepozorujeme. Z grafu vidíme, že hodnoty ExPI v prostředí chloridu sodného jsou vyšší než ve vodě. Největší rozdíl v grafu pozorujeme u nejvyšších koncentrací SDS, kdy v prostředí NaCl dochází k markantnímu zvýšení ExPI. Tento trend u vodného prostředí nepozorujeme.

Na Obr. 21 můžeme vidět koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE (2 hm. %) připravenou suchou i mokrou cestou přípravy. Na počátku agregace si můžeme všimnout stejného chování systému. Ke konci dochází k větším odchylkám obou cest. Díky velkým chybovým úsečkám můžeme tvrdit, že systém při vysoké koncentraci SDS je nestabilní. Právě díky této nestabilitě dochází k poměrně velkým odchylkám při porovnávání metod přípravy.



Obr. 21: Koncentrační řada s konstantní koncentrací DEAE 2 hm. % a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou a suchou cestou přípravy v  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku NaCl.

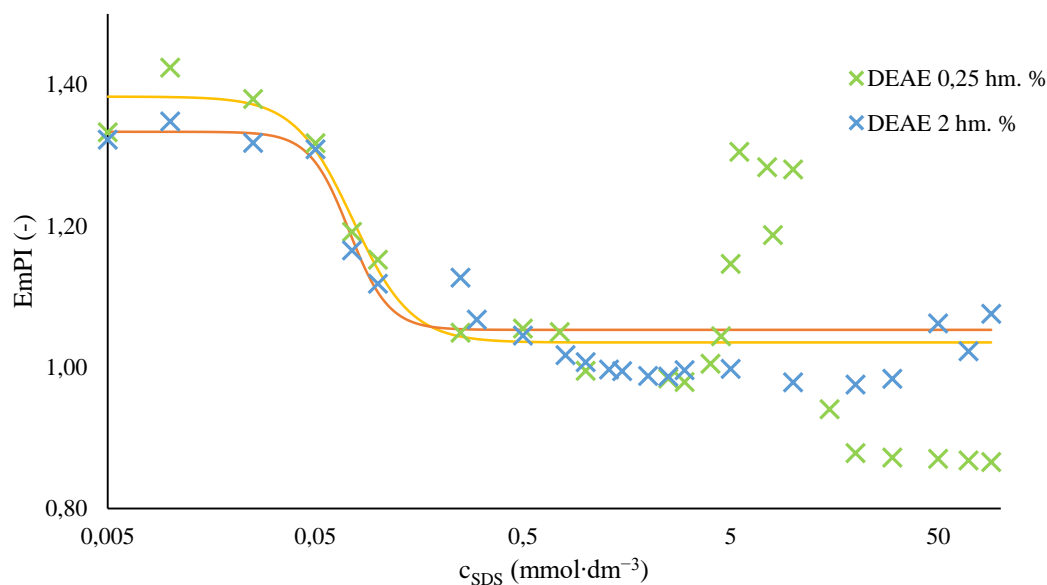
Kompletní obraz vlivů na hodnotu CAC nám dává Tab. 1. V ní můžeme vidět hodnoty CMC tenzidu jak ve vodě, tak v prostředí soli, kde je vidět posun CMC do nižších hodnot právě díky přidavku soli.

Následně můžeme pozorovat vliv dvou koncentrací polymeru na hodnotu CAC. Při vyšší koncentraci dochází v prostředí chloridu sodného k posunu CAC do nižších hodnot, kdežto u vody vidíme opačný posun. Další poněkud zvláštní jev je nižší CAC ve vodě než v  $0,15 \text{ M}$  NaCl. Oba tyto jevy mohou být vysvětleny nestabilitou systému nacházející se v prostředí s nulovou iontovou silou. Také si musíme uvědomit, že se nacházíme v nanomolárních koncentracích. Obě vysvětlení se projeví v nejistotách měření uvedených právě v Tab. 1. S ohledem na výše zmíněné aspekty, bychom mohli říct, že vliv koncentrace DEAE na hodnotu CAC je minimální a vliv prostředí na hodnotu CAC není tak výrazný jako u hodnoty CMC.

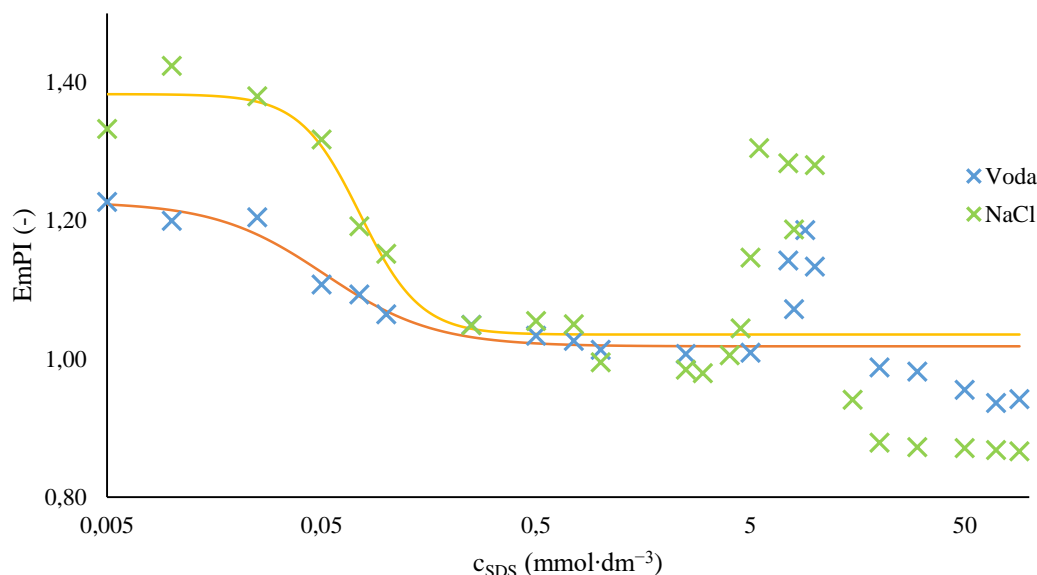
Tab. 1: Hodnoty CAC pro jednotlivé faktory, které působí na posun CAC do nižších hodnot.

	CAC ( $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )		
	SDS	SDS + 0,25 hm. % DEAE	SDS + 2 hm. % DEAE
<b>Voda</b>	$5,968 \pm 0,034$	$0,052 \pm 0,071$	$0,057 \pm 0,037$
<b>NaCl</b>	$1,104 \pm 0,009$	$0,076 \pm 0,047$	$0,073 \pm 0,049$

Pro kompletní představu jsou shrnuty výše popsané jevy v tabulce na dvou následujících grafech (pro přehlednost byly vynechány chybové úsečky).



Obr. 22: Vliv různé koncentrace DEAE na hodnotu CAC v 0,15 M NaCl.



Obr. 23: Vliv různého prostředí na hodnotu CAC.

### 5.2.2 Konstantní koncentrace SDS v systému tenzid-polykationt

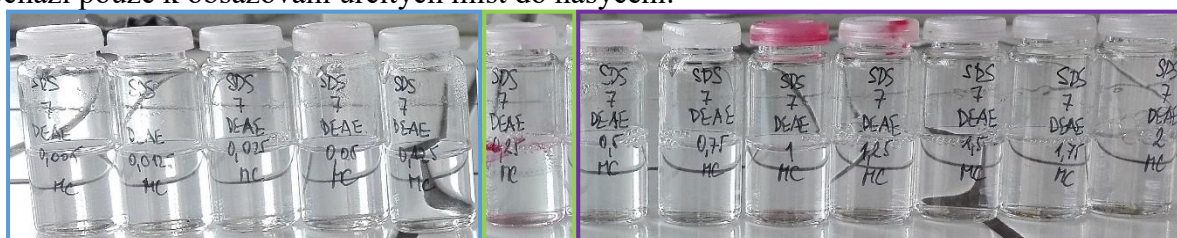
Pro zkoumání systému tenzid-polykationt jsme zvolili koncentraci SDS kolem bodu CMC ve vodě (8 mM SDS).

Na Obr. 24 můžeme vidět koncentrační řadu s konstantní koncentrací SDS připravenou mokrou cestou ve vodě. V první části obrázku vidíme připravené solubilizačními experimenty. Vzorčky jsou rozděleny do 3 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. Od koncentrace 0,005 hm. % do koncentrace 0,125 hm. % polymeru nedochází ke vzniku fázově separovaného gelu. Všechny tyto koncentrace se nachází pod hodnotou EmPI u nulového přídatku DEAE. Díky tomu, jsme schopni říct, že přidavek polymeru posouvá vzorky do nižších hodnot EmPI, tedy i do hydrofobnější oblasti. Posun však není příliš významný (z hodnoty 1,032 na 1,005).

U koncentrace 0,25 hm. % DEAE můžeme vidět posun EmPI do vyšších hodnot. U solubilizačních experimentů lze pozorovat na skle vialky vznik agregátu.

V poslední oblasti dochází opět k návratu EmPI k hodnotám pod hodnotu nulového přídavku DEAE, přičemž u nejvyšších koncentrací DEAE (1,75 hm. % a 2 hm. %) dochází ke vzniku průhledného gelu, který byl pozorovaný u koncentračních řad s konstantní koncentrací DEAE (2 hm. %) ve vodě. Je třeba položit si znova otázku, zda nám vzniká hydrogel tvořený oběma komponentami.

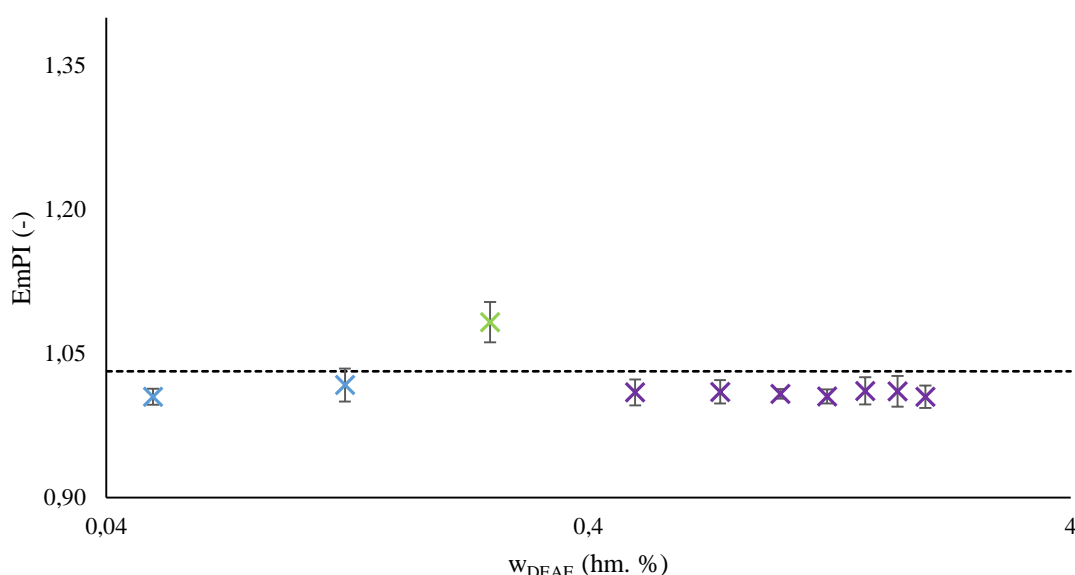
Při celkovém pohledu na solubilizační experimenty i měření fluorescence pomocí pyrenu se nabízí otázka, zda nedochází ke vzniku jednoho typu agregátu a se zvyšující se koncentrací dochází pouze k obsazování určitých míst do nasycení.



✕ Oblast před fázovou separací

✕ Oblast fázové separace

✕ Oblast po fázové separaci

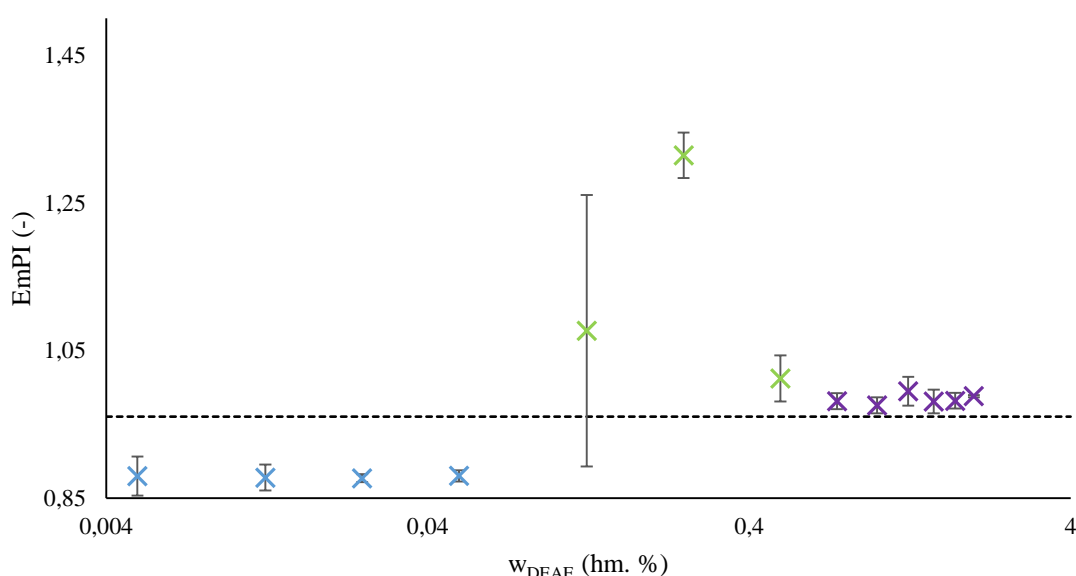


Obr. 24: Koncentrační řada s konstantní koncentrací SDS 8 mM a měnící se koncentrací DEAE připravená mokrou cestou přípravy ve vodě. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělena do tří oblastí dle chování, ve druhé části obrázku je závislost EmPI na zvyšující se koncentrací DEAE s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému a přerušovanou černou čarou udávající hodnotu EmPI při nulovém přídavku DEAE.

Na Obr. 25 je koncentrační řada s konstantní koncentrací SDS připravená mokrou cestou ve 0,15 M vodném roztoku NaCl. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do 3 oblastí podle toho, k jaké dochází interakci. V první oblasti od 0,005 do 0,05 hm. % DEAE můžeme pozorovat červené zabarvení supernatantu a pokles intenzity EmPI pod hodnotu nulového přídavku DEAE. To nám značí snížení CMC jak pomocí NaCl, tak pomocí přídavku DEAE.

Ve druhé oblasti již dochází k fázové separaci, kdy můžeme pozorovat největší množství gelové fáze u koncentrace 0,5 hm. % DEAE. Při porovnání s vodným prostředím můžeme říct, že právě chlorid sodný má velký vliv na vznik gelové fáze.

V poslední oblasti dochází k poklesu signálu a nedochází ke vzniku gelové fáze (až na výjimku u 2 hm. % DEAE), ani k zabarvení supernatantu. Je to poněkud zvláštní chování, které se vždy objevuje u vzorků poté, co vznikne maximum gelu u 0,5 hm. % DEAE.

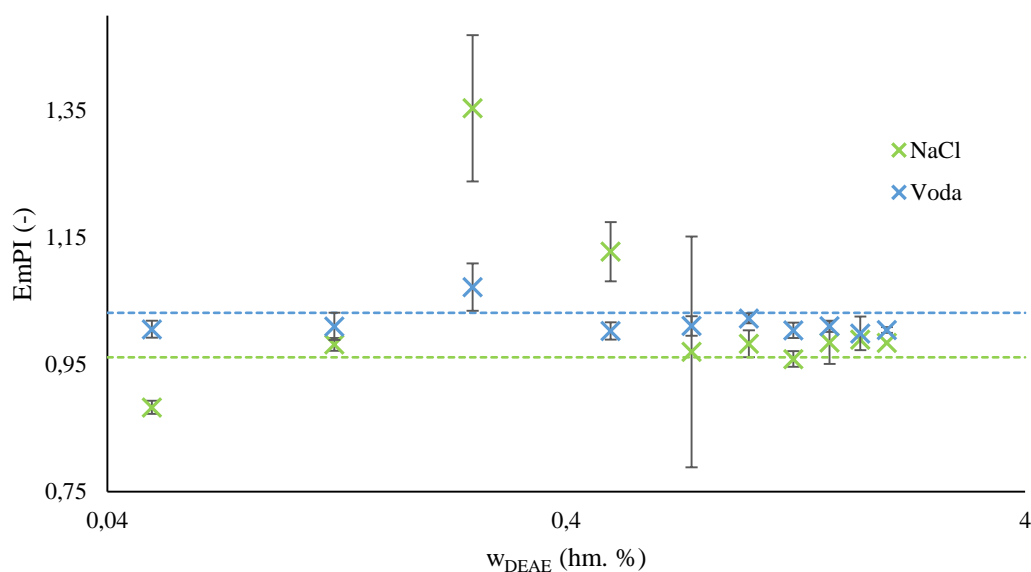
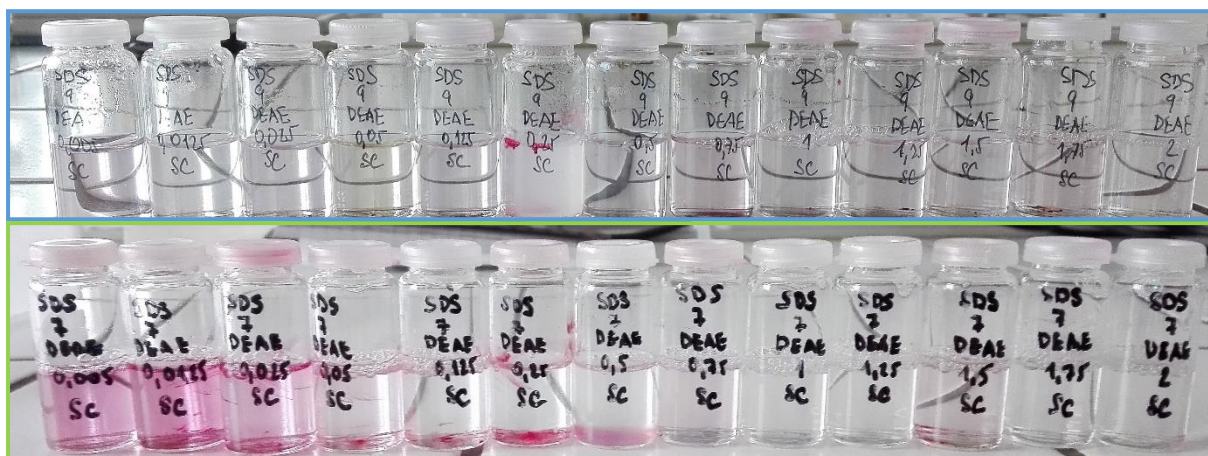


Obr. 25: Koncentrační řada s konstantní koncentrací SDS 8 mM a měnící se koncentrací DEAE připravená mokrou cestou přípravy v 0,15 M vodném roztoku NaCl. V první části obrázku je koncentrační řada s olejovou červení rozdělená do tří oblastí dle chování, ve druhé části obrázku je závislost EmPI na zvyšující se koncentraci DEAE s barevně ohraničenými oblastmi dle chování systému a přerušovanou černou čarou udávající hodnotu EmPI při nulovém přídavku DEAE.

Na Obr. 26 můžeme vidět vliv prostředí na suchou cestu přípravy. Vliv rozdílných prostředí je u koncentračních řad s konstantní koncentrací SDS markantní. Lze vidět, že při nulové iontové síle dochází k zakalení vzorků nebo ke vzniku minimálního množství nesourodého gelu. U vyšších koncentrací poté dochází ke vzniku průhledných gelů typicky vznikající pouze ve vodném prostředí.

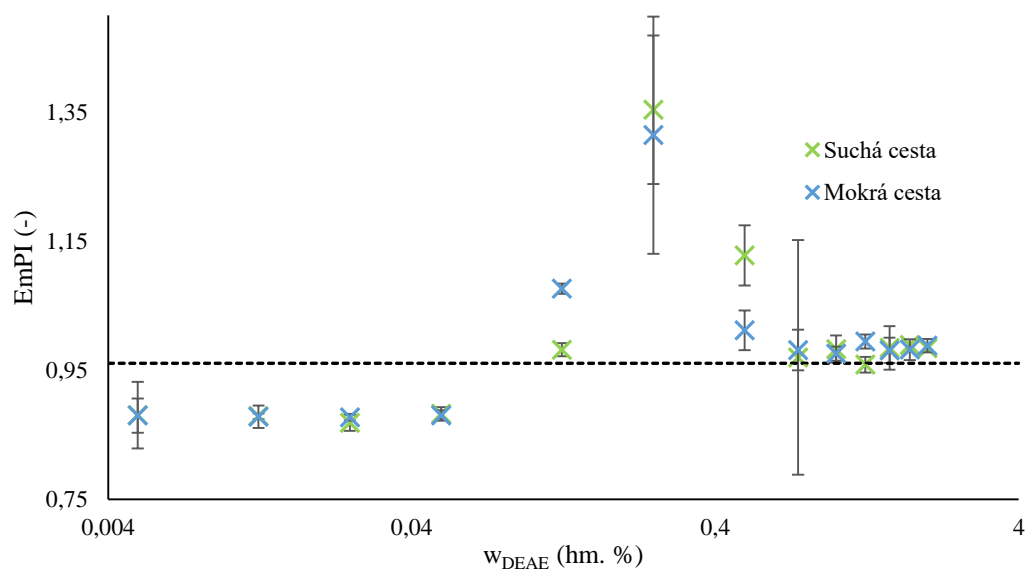
Při zvýšené iontové síle můžeme pozorovat postupný přechod od zabarveného supernatantu po vznik gelové fáze, kde při 0,25 hm. % DEAE dochází k nejvyššímu zvýšení hodnoty EmPI. Otázkou zůstává, co se děje ve vzorku po koncentraci 0,5 hm. % DEAE. V této oblasti se hodnoty EmPI připadající k jednotlivému prostředí k sobě poměrně přibližují. U některých koncentrací dochází dokonce k jejich překrytí. Takže ač jsou vzorky připraveny v jiném prostředí, vidíme zde obdobné chování.





Obr. 26: Koncentrační řady s konstantní koncentrací SDS a měnící se koncentrací DEAE připravené suchou cestou ve vodě (modře orámovaná fotka a modrá přerušovaná čára označující nulový přírůstek DEAE) a v  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku NaCl (zeleně orámovaná fotka a zelená přerušovaná čára označující nulový přírůstek DEAE).

Na Obr. 27 vidíme koncentrační řadu s konstantní koncentrací SDS (8 mM) připravenou suchou i mokrou cestou přípravy v 0,15 M NaCl. Na počátku i na konci agregace si můžeme všimnout stejného chování systému. Avšak v oblasti, kde dochází k fázové separaci, pozorujeme větší odchylky obou cest. Právě v této oblasti dochází ke stabilizaci systému pomocí vzniku gelové fáze, přičemž touto nestabilitou můžeme vysvětlit odlišnost mokré a suché cesty přípravy. Hodnota nulového přírůstku DEAE je vidět v grafu pouze jedna, protože dochází k úplnému překrytí obou čar.



Obr. 27: Koncentrační řada s konstantní koncentrací SDS 8 mM a měnící se koncentrací SDS připravená mokrou a suchou cestou přípravy v  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku NaCl.

## 6 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium interakce polykationtů (DEAE) a aniontových tenzidů (SDS). Tato interakce byla zkoumána pomocí solubilizačních experimentů a fluorescenční spektroskopie, kdy nám obě tyto metody pomohly k popsání chování systému obou komponent.

Při sledování agregačního chování samotného tenzidu jsme mohli vidět typický průběh pro amfifilní molekuly schopné tvorby micel. Docházelo k postupnému snižování EmPI z hodnot patřící vodnému prostředí do hodnot odpovídající již signálu z hydrofobního prostředí (jádra micel). Při porovnání vlivu prostředí na hodnotu CMC došlo k potvrzení, že v prostředí, které obsahuje soli (0,15 M NaCl), dochází ke snížení této hodnoty až o jeden řád.

Pro stanovení chování tenzidu v přítomnosti DEAE jsme použili velmi nízké koncentrace tenzidu. Právě přítomností polymeru dochází k výraznému posunu CAC (až o dva řády oproti CMC) do nižších hodnot, a to jak ve vodném prostředí, tak v prostředí obsahující 0,15 M NaCl. Při zkoumání vlivu koncentrace DEAE na posun CAC jsme došli k závěru, že je zde zanedbatelný rozdíl.

K fázové separaci dochází v systémech kvůli jejich stabilizaci. Vliv iontové síly je značný. Při nulové iontové síle v roztoku u nižší koncentrace DEAE (0,25 hm. %) dochází maximálně k zakalení supernatantu popřípadě k minimálnímu vzniku nesourodé gelové fáze. Avšak u většiny vzorků, včetně vyšších koncentrací SDS (od 20 do 90 mM SDS) nedocházelo ani k zakalení ani ke vzniku gelové fáze ve vzorcích. Naopak při vyšší iontové síle dochází ke vzniku gelové fáze již od koncentrace 5 mM SDS a od této koncentrace dochází ke vzniku gelové fáze ve všech následujících vzorcích.

U vyšší koncentrace DEAE (2 hm. %) se vliv iontové síly projevuje vznikem hydrogelů při nižší koncentraci SDS (0,3 mM) než je tomu u vody (1 mM). Další rozdíl je v tom, jaké hydrogely vznikají. U vyšší iontové síly dochází ke vzniku typických zakalených hydrogelů, avšak ve vodě dochází ke vzniku gelů průhledných. Otázkou zůstává, zda se jedná opravdu o hydrogely tvořené oběma komponentami, nebo zda nedošlo přidavkem tenzidu ke vzniku gelu obsahující převážně polymer. Tato koncentrace DEAE nám poskytuje další zvláštní oblast, která se vyskytuje jak ve vodě tak v 0,15 M NaCl, a to od 15 do 30 mM SDS. V této oblasti dochází k pomalému tuhnutí supernatantu a vyvrcholením je ztuhnutí celého vzorku, a to při koncentraci 30 mM SDS.

U koncentračních řad s konstantní koncentrací SDS a měnící se koncentrací DEAE má iontová síla taktéž velký vliv na vznik hydrogelů a stabilizaci systému. Ve vodném prostředí nedochází k výrazným změnám EmPI. To může být vysvětleno vznikem jednoho typu agregátu a se zvyšující koncentrací DEAE dochází pouze k obsazování určitých míst do nasycení. V prostředí 0,15 M NaCl dochází již ke vzniku plnohodnotných gelů, kdy jako nejzajímavější vzorek se jeví koncentrace 0,5 hm. % DEAE. Při této koncentraci dochází u nízkých koncentrací SDS ke vzniku největšího množství hydrogelu.

V poslední řadě nás zajímalo, jestli má způsob přípravy hydrogelů vliv na jejich tvorbu. Tento vliv byl zkoumán ve třech koncentračních řadách, a to jak při konstantní koncentraci DEAE, tak při konstantní koncentraci SDS. Ve všech třech případech bylo potvrzeno



obdobné chování systému. Jediná oblast s menšími výjimkami, je právě oblast fázové separace, kde je systém nestabilní a stabilizuje se právě díky vyloučení gelové fáze.

Tato bakalářská práce se zaměřila hlavně na chování SDS v roztocích o různé iontové síle a na chování SDS v přítomnosti DEAE o různých koncentracích. K dalšímu řešení doporučuji dvě oblasti, kdy obě využívaly 2 hm. % DEAE. První oblast je interakce DEAE a SDS ve vodě od 1 do 30 mM SDS, přičemž docházelo ke vzniku průhledných hydrogelů. V této oblasti nedocházelo k solubilizaci olejové červeně ani do supernatantu, ani do hydrogelu, takže otázkou je, z čeho je daný hydrogel tvořený. Druhou oblastí je interakce 2 hm. % DEAE a SDS jak ve vodě tak 0,15 M NaCl od 15 do 30 mM SDS, kdy docházelo k postupnému tuhnutí supernatantu až k následnému ztuhnutí celého vzorku. Tato oblast by měla být dále prozkoumána, protože u polyaniontů a kationtových tenzidů nemá tato interakce obdoby.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VENEROVÁ, Tereza. *Interakce hyaluronanu a amfifilních molekul*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2013.
- [2] KOHUTOVÁ, Lenka. *Příprava a aplikace fyzikálních hyaluronových gelů* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2011 [cit. 2016-10-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/16021>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Tereza Venerová.
- [3] KRATOCHVÍLOVÁ, Olga. *Nový způsob přípravy hydrogelů* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016 [cit. 2016-10-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60357>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Filip Mravec.
- [4] KACVINSKÁ, Katarína. *Fázově separované hydrogely z mikroemulzí* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016 [cit. 2016-10-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/58951>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Filip Mravec.
- [5] JARÁBKOVÁ, Sabína. *Hydrogely na bázi kladně nabitých poylektrolytů* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016 [cit. 2016-10-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/58433>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Miloslav Pekař.
- [6] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-708-0422-X.
- [7] DAUTZENBERG, Herbert, Werner JAEGER, Joachim KÖTZ, Burkart PHILIPP, Christian SEIDEL a Dorothea STSCHERBINA. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*. Munich: Hanser Publishers, 1994, 343 s. ISBN 1569901279.
- [8] ATIK, M. Dextrans, their use in surgery and medicine, with emphasis on the low molecular weight fractions. *Anesthesiology* [online]. 1966, **27**(4), 425 [cit. 2016-10-21]. ISSN 00033022. Dostupné z: <http://anesthesiology.pubs.asahq.org/article.aspx?articleid=1965986&resultClick=3>
- [9] Dextranase and Dextrans. *SIGMA-ALDRICH* [online]. b.r. [cit. 2016-10-23]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/biochemicals/biochemical-products.html?TablePage=111677732>
- [10] ROMANI, Ana, Antonio HORA MACHADO, Noboru HIOKA, Divinomar SEVERINO, Mauricio BAPTISTA, Lúcia CODOGNOTO, Maira RODRIGUES a Hueder OLIVEIRA. Spectrofluorimetric Determination of Second Critical Micellar Concentration of SDS and SDS/Brij 30 Systems. *Journal of Fluorescence* [online]. Boston: Springer US, 2009, **19**(2), 327-332 [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1007/s10895-008-0420-4. ISSN 10530509. Dostupné z: <http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s10895-008-0420-4>

- [11] GODDARD, E.D., N.J. TURRO, P.L. KUO a K.P. ANANTHAPADMANABHAN. Fluorescence probes for critical micelle concentration determination. *Langmuir* [online]. 1985, **1**(3), 352-355 [cit. 2016-10-26]. DOI: 10.1021/la00063a015. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00063a015>
- [12] Sodium lauryl sulfate. *Toxnet - Toxicology data network* [online]. Rockville Pike: National Library of Medicine, 2015 [cit. 2016-10-26]. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~7WEm7r:1>
- [13] ROSEN, Milton. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004, 444 s. ISBN 0471478180.
- [14] HEALY, Cm, M. PATERSON, S. JOYSTON-BECHAL, Dm WILLIAMS a Mh THORNHILL. The effect of a sodium lauryl sulfate-free dentifrice on patients with recurrent oral ulceration. *Oral Diseases* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 1999, **5**(1), 39-43 [cit. 2016-10-26]. DOI: 10.1111/j.1601-0825.1999.tb00062.x. ISSN 1354523X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1601-0825.1999.tb00062.x>
- [15] *Sigma-Aldrich: Oil red O* [online]. b.r. [cit. 2016-11-02]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/o0625?lang=en&region=CZ&gclid=>.
- [16] HOLMBERG, Krister. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. /. Hoboken, NJ: John Wiley, 2003. ISBN 04-714-9883-1.
- [17] RADEVA, Tsetska. *Physical chemistry of polyelectrolytes*. New York: Marcel Dekker, 2001. Surfactant science series, v. 99. ISBN 08-247-0463-0.
- [18] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [19] LAKOWICZ, Joseph. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 03-873-1278-1.
- [20] KLÁN, Petr. *Organická fotochemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2001, 121 s. ISBN 8021025263.
- [21] Principy fluorescenční spektroskopie. *Fluorescenční spektroskopie v neuroveděch* [online]. Praha, 2009 [cit. 2016-10-30]. Dostupné z: <http://psych.lf1.cuni.cz/fluorescence/Default.htm>
- [22] MOHANAMBE, L a S VASUDEVAN. Aromatic molecules in restricted geometries: pyrene excimer formation in an anchored bilayer. *The journal of physical chemistry. B* [online]. 2006, **110**(29), 14345 [cit. 2016-11-02]. ISSN 15206106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/jp061695e>
- [23] GOLDRAICH, M., J.R. SCHWARTZ, J.L. BURNS a Y. TALMON. Microstructures formed in a mixed system of a cationic polymer and an anionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. Elsevier B.V, 1997, **125**(2), 231-244 [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03895-2. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0927775796038952>
- [24] LI, Dongcui, Manish KELKAR a Norman WAGNER. Phase behavior and molecular thermodynamics of coacervation in oppositely charged polyelectrolyte/surfactant systems:

- a cationic polymer JR 400 and anionic surfactant SDS mixture. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* [online]. 2012, **28**(28), 10348 [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1021/la301475s. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/la301475s>
- [25] WANG, Wei a Sv SANDE. Kinetics of re-equilibrium of oppositely charged hydrogel-surfactant system and its application in controlled release. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* [online]. 2013, **29**(22), 6697 [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1021/la400525r. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/la400525r>
- [26] CHATTERJEE, Sudipta, Tania CHATTERJEE a Seung WOO. A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation. *Bioresource Technology* [online]. 2010, **101**(11), 3853-3858 [cit. 2017-04-06]. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.089. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409017544>
- [27] THONGNGAM, Masubon a D MCCLEMENTS. Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant. *Journal of agricultural and food chemistry* [online]. 2004, **52**(4), 987 [cit. 2017-04-06]. ISSN 00218561. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf034429w>
- [28] NICHIFOR, Marieta, Margarida BASTOS, Sonia LOPES a Antonio LOPES. Characterization of aggregates formed by hydrophobically modified cationic dextran and sodium alkyl sulfates in salt-free aqueous solutions. *The journal of physical chemistry. B* [online]. 2008, **112**(49), 15554 [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1021/jp802543s. ISSN 15206106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/jp802543s>
- [29] BURDÍKOVÁ, Jana, Filip MRAVEC a Miloslav PEKAŘ. The formation of mixed micelles of sugar surfactants and phospholipids and their interactions with hyaluronan. *Colloid and Polymer Science* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1605, **294**(5), 823-831 [cit. 2016-11-09]. DOI: 10.1007/s00396-016-3840-8. ISSN 0303402X. Dostupné z: <http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s00396-016-3840-8>
- [30] AGUIAR, J., P. CARPENA, J.A. MOLINA-BOLÍVAR a C. CARNERO RUIZ. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1: 3 ratio method. *Journal of Colloid And Interface Science* [online]. Elsevier Inc, 2003, **258**(1), 116-122 [cit. 2016-11-09]. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00082-6. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0021979702000826>
- [31] CHU, Cathy, Brian SCHAEFER, Ross DEVOLDER a Hyunjoon KONG. Quantitative analysis of the cross-linked structure of microgels using fluorescent probes. *Polymer* [online]. Elsevier Ltd, 2009, **50**(22), 5288-5292 [cit. 2016-11-09]. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.09.019. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386109007769>

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 8.1 Seznam zkratek

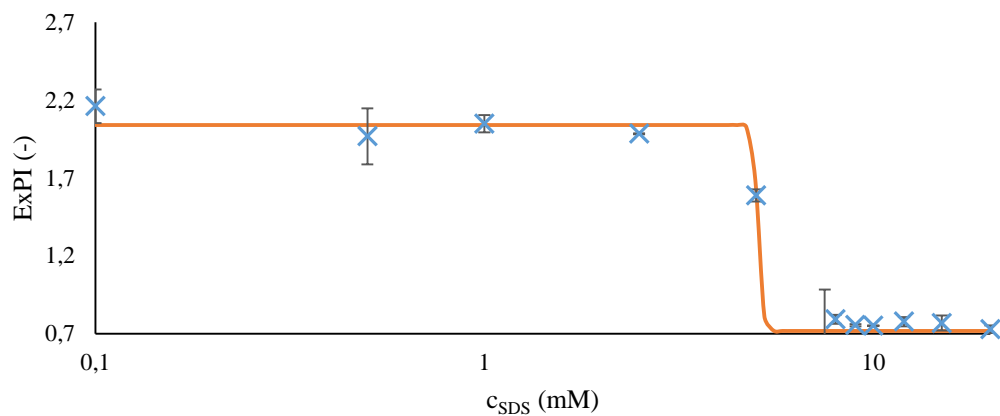
<b>Zkratka</b>	<b>Význam</b>
CAC	kritická agregační koncentrace
CMC	kritická micelární koncentrace
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid
Da	Dalton
DEAE	dextran hydrochlorid
EmPI	emisní polaritní index
Ex:Mo	excimer ku monomeru
ExPI	excitační polaritní index
H <sub>2</sub> O	voda
hm. %	hmotnostní procenta
M	molární
mM	milimolární
M <sub>R</sub>	Molekulová hmotnost
NaCl	chlorid sodný
S <sub>0</sub>	Základní energetická hladina
S <sub>1</sub>	Singletový stav
SDS	dodecylsulfát sodný
T <sub>1</sub>	Tripletový stav

### 8.2 Seznam symbolů

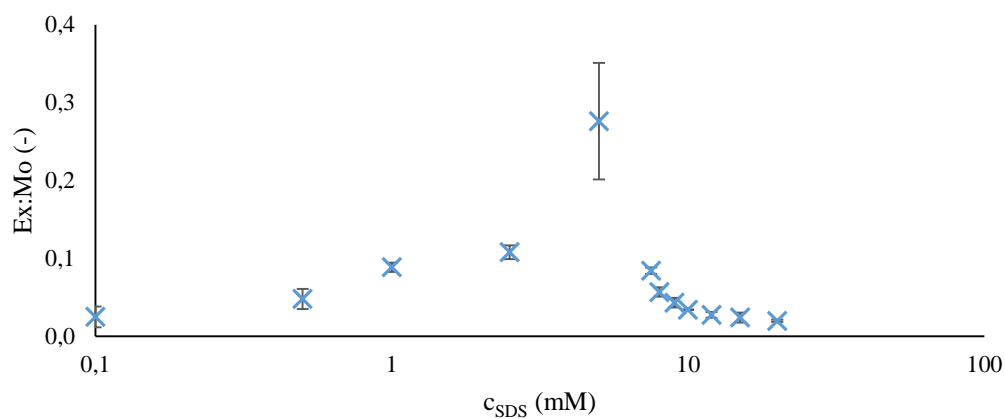
<b>Symbol</b>	<b>Název veličiny</b>
A <sub>1</sub>	horní limita Boltzmannova modelu
A <sub>2</sub>	spodní limita Boltzmannova modelu
x	celková koncentrace tenzidu
Δx	sklon Boltzmannova modelu
x <sub>0</sub>	inflex Boltzmannova modelu
λ	vlnová délka

## 9 PŘÍLOHY

### 9.1 Stanovení CMC ve vodě

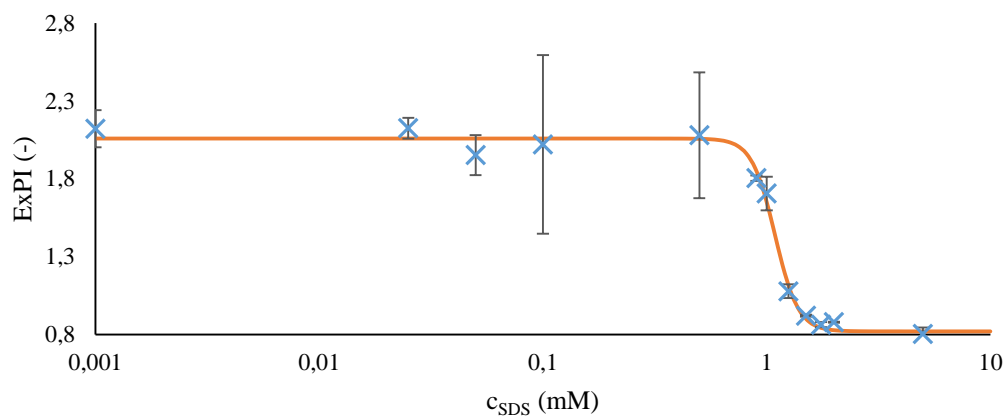


Obr. 28: Závislost ExPI na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem.

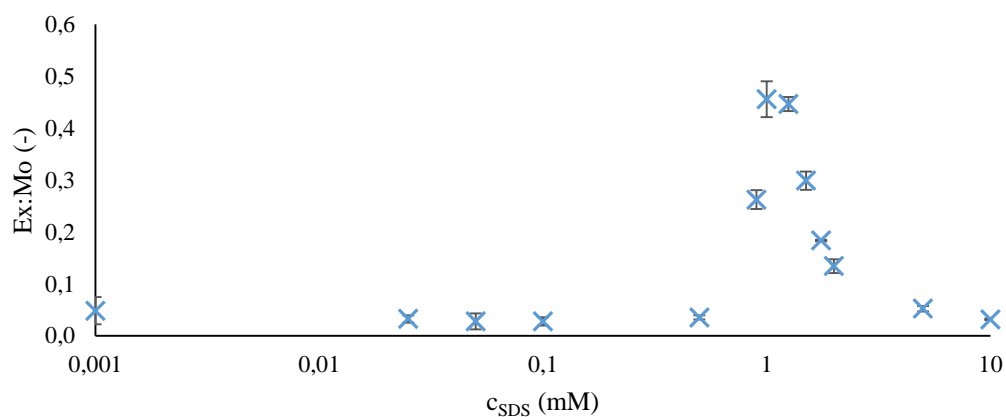


Obr. 29: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu.

### 9.2 Stanovení CMC v 0,15 M NaCl

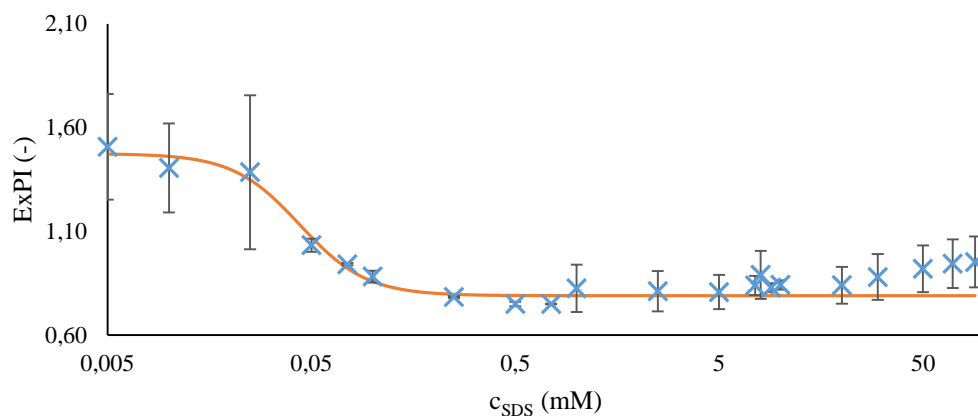


Obr. 30: Závislost ExPI na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem.

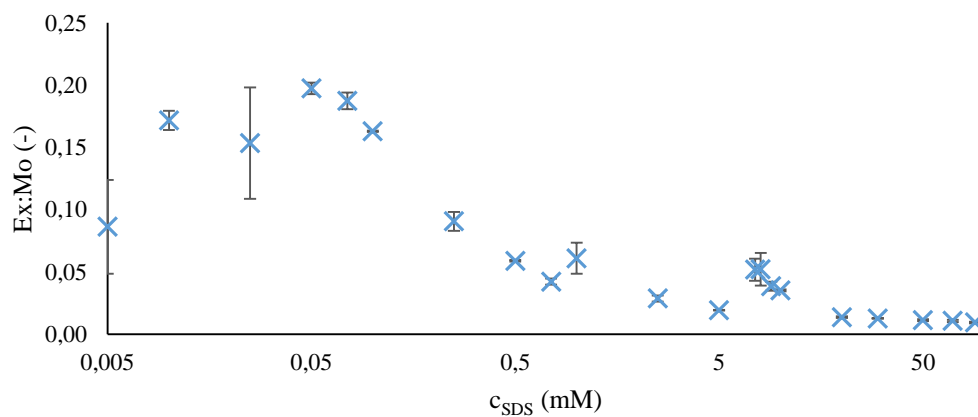


Obr. 31: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu.

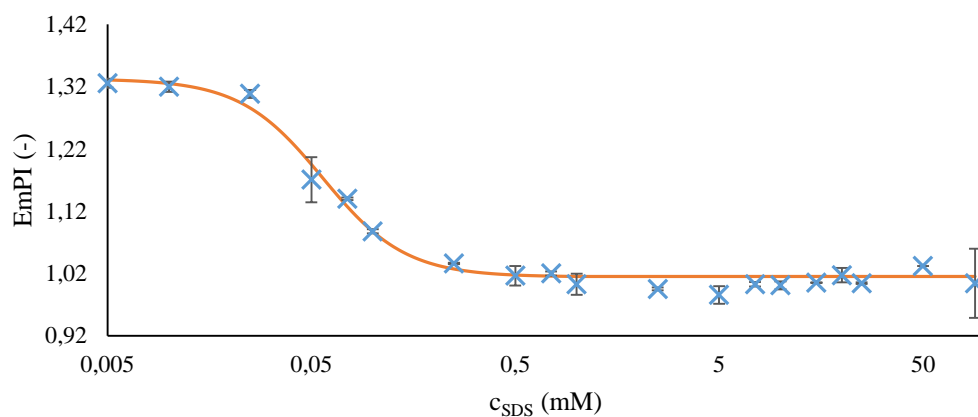
### 9.3 Koncentrační řady s konstantní koncentrací DEAE (0,25 a 2 hm. %) ve vodě



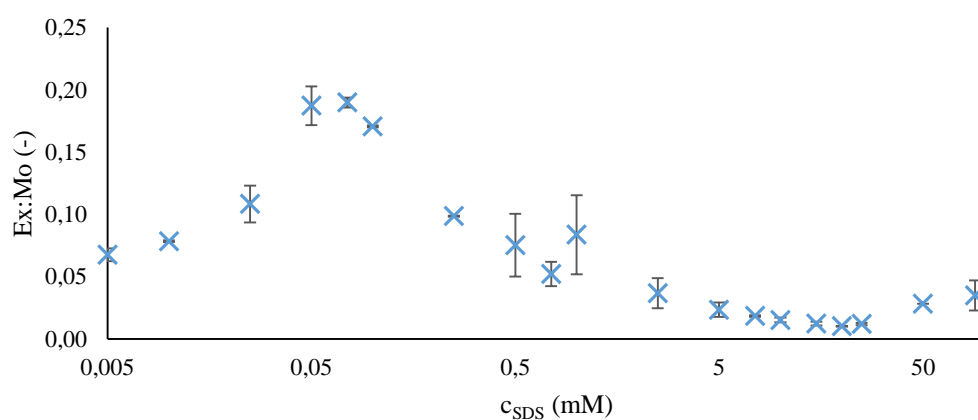
Obr. 32: Závislost ExPI na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



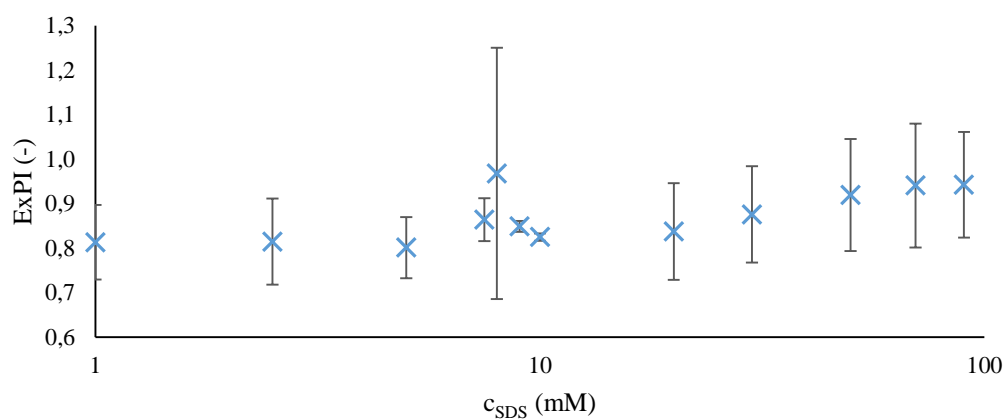
Obr. 33: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



Obr. 34: Závislost  $EmPI$  na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.

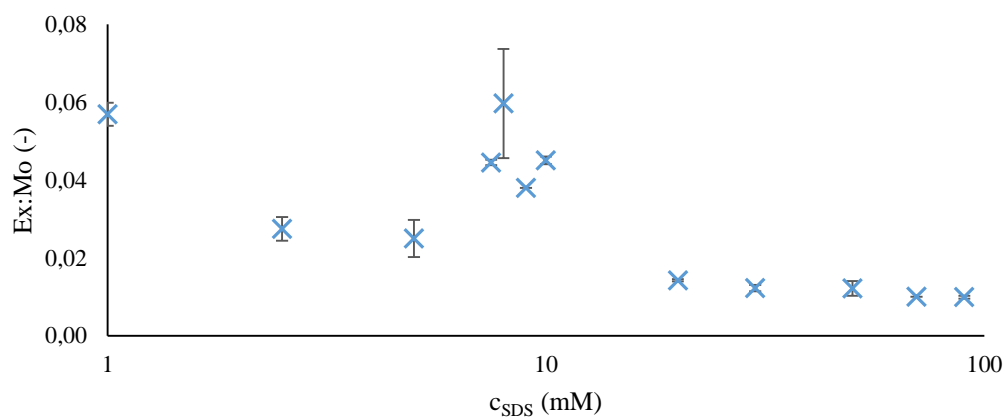


Obr. 35: Závislost  $Ex:Mo$  na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.

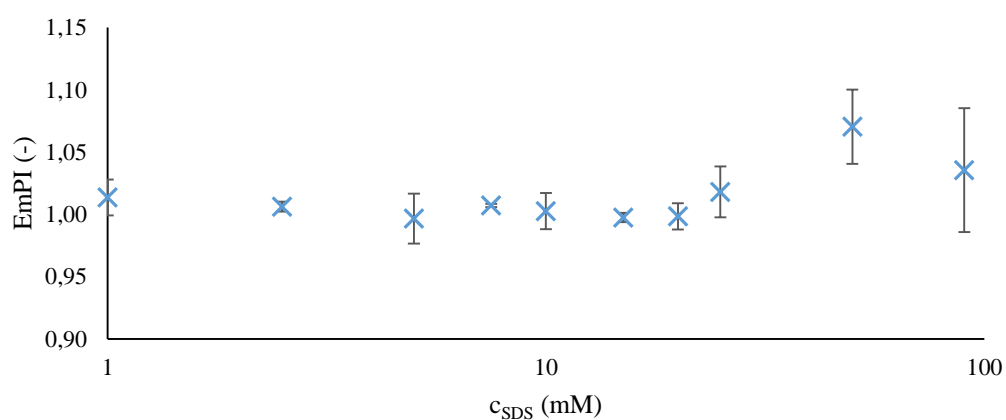


Obr. 36: Závislost  $ExPI$  na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

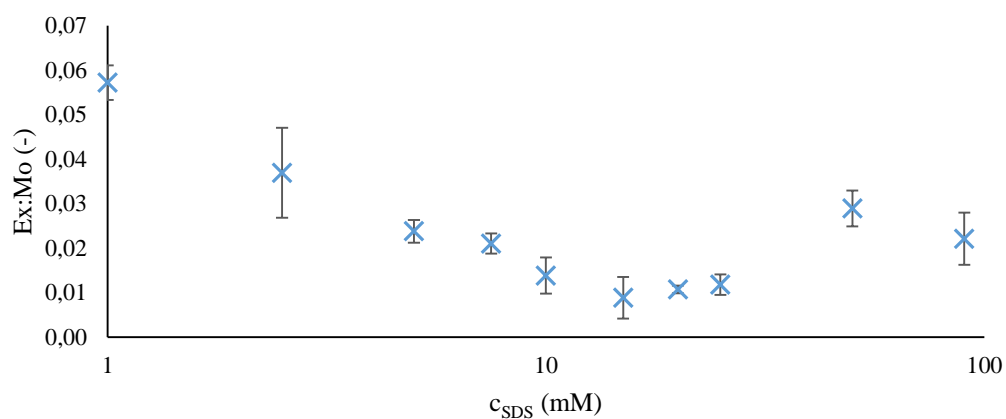




Obr. 37: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

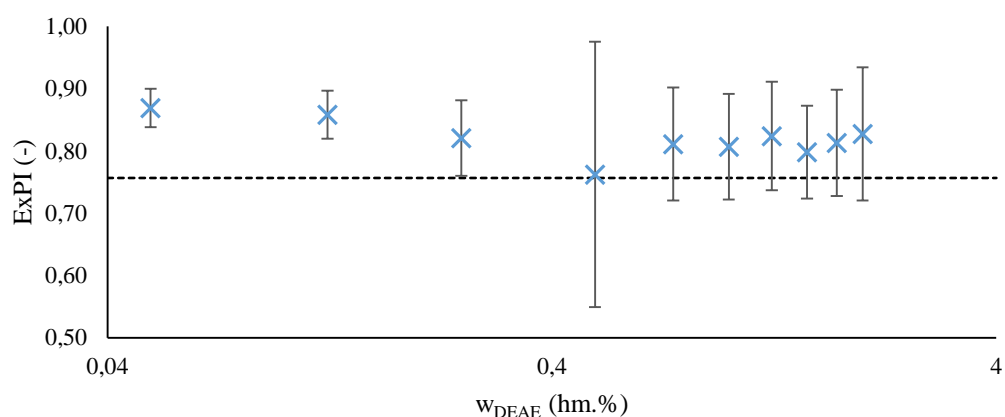


Obr. 38: Závislost EmPI na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

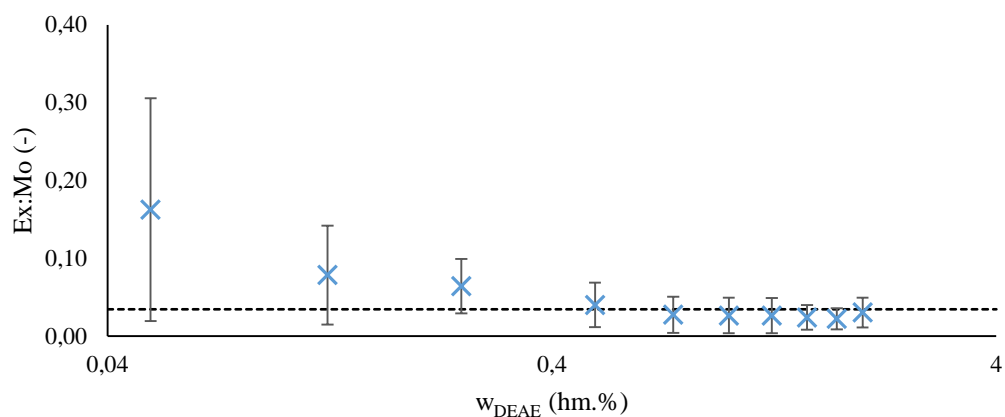


Obr. 39: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

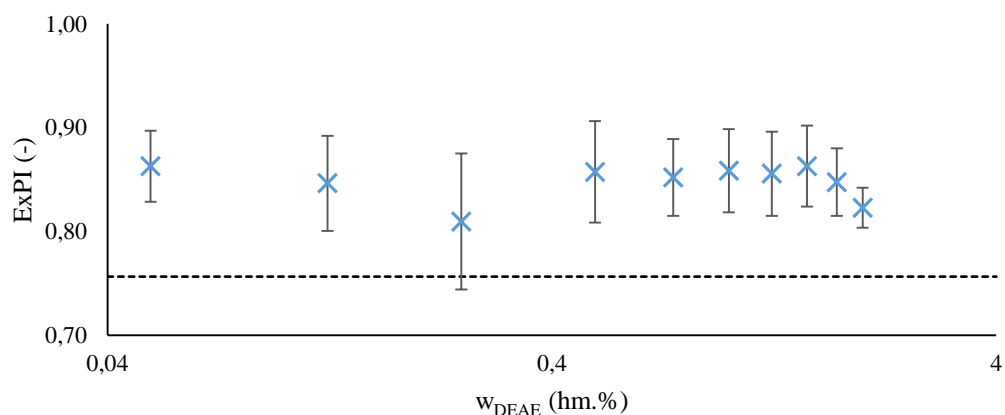
## 9.4 Koncentrační řady s konstantní koncentrací SDS ve vodě



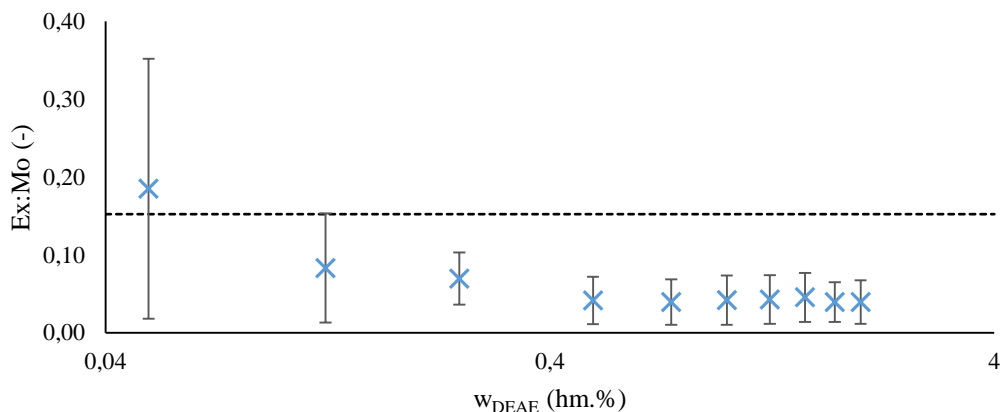
Obr. 40: Závislost  $\text{ExPI}$  na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



Obr. 41: Závislost  $\text{Ex:Mo}$  na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.

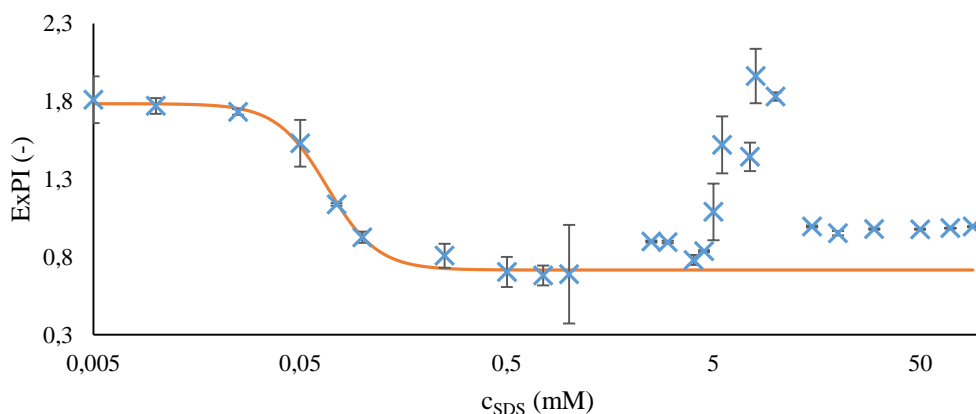


Obr. 42: Závislost  $\text{ExPI}$  na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

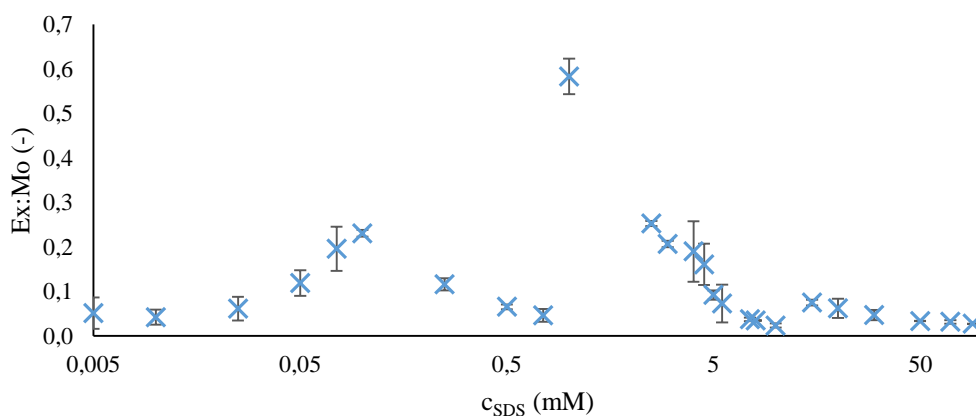


Obr. 43: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

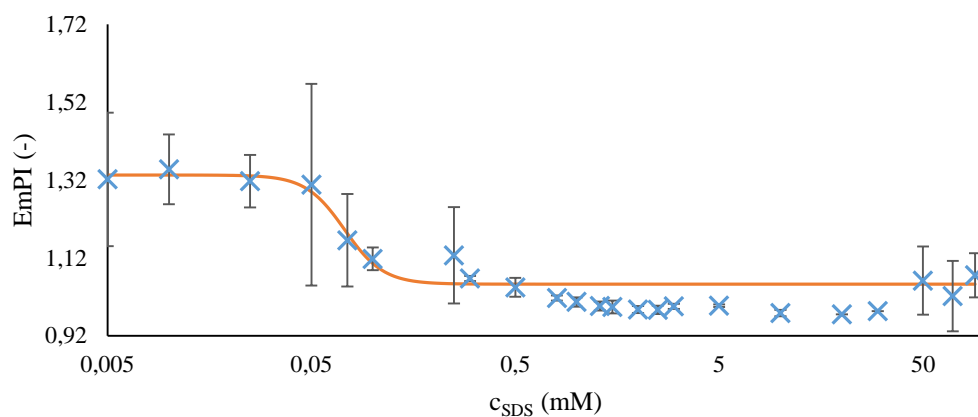
### 9.5 Koncentrační řady s konstantní koncentrací DEAE (0,25 a 2 hm. %) v 0,15 M NaCl



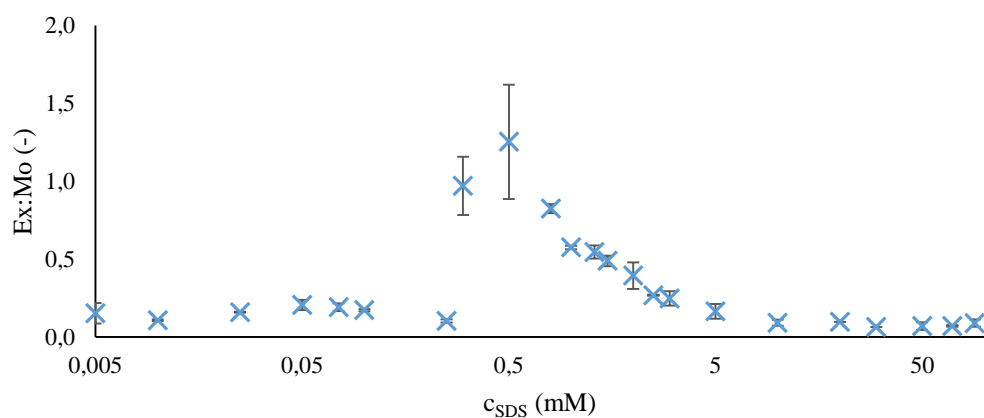
Obr. 44: Závislost ExPI na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



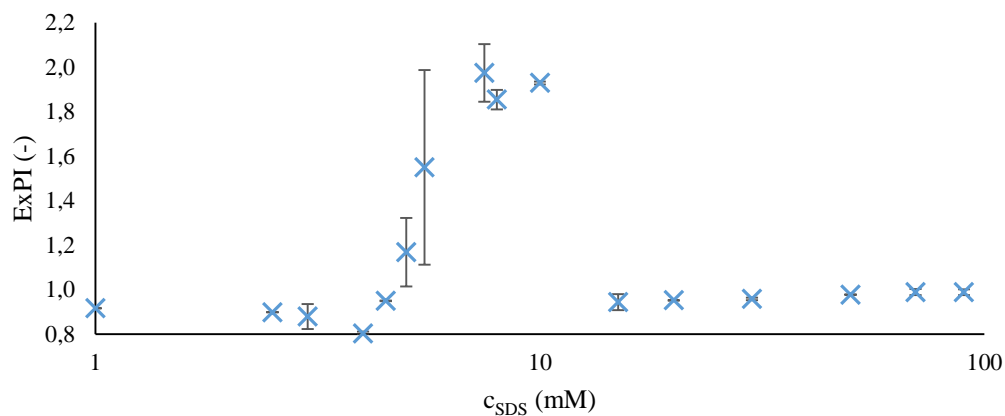
Obr. 45: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



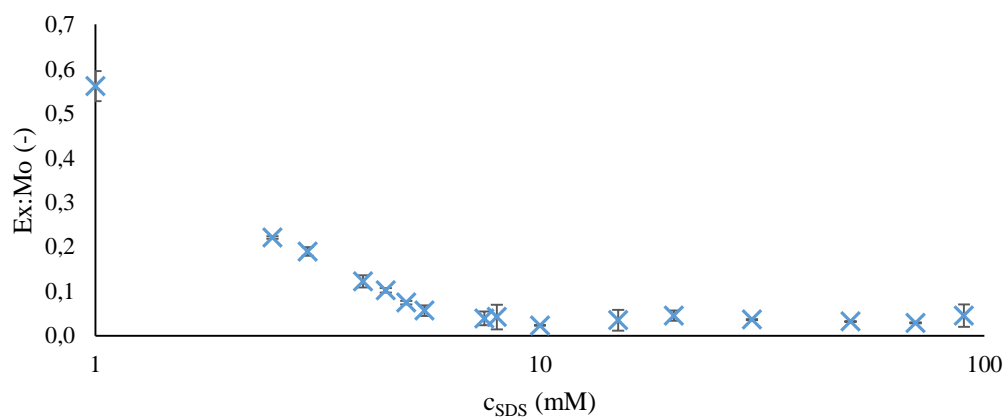
Obr. 46: Závislost  $EmPI$  na měnící se koncentraci tenzidu proložené Boltzmannovým modelem v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



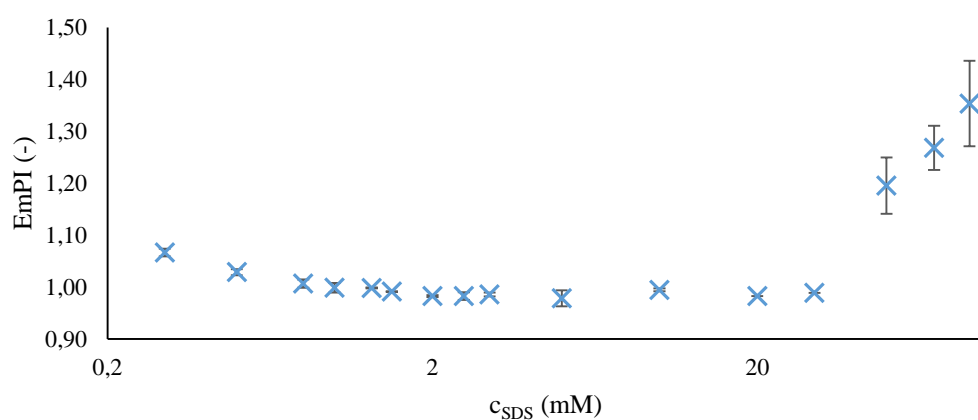
Obr. 47: Závislost  $Ex:Mo$  na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



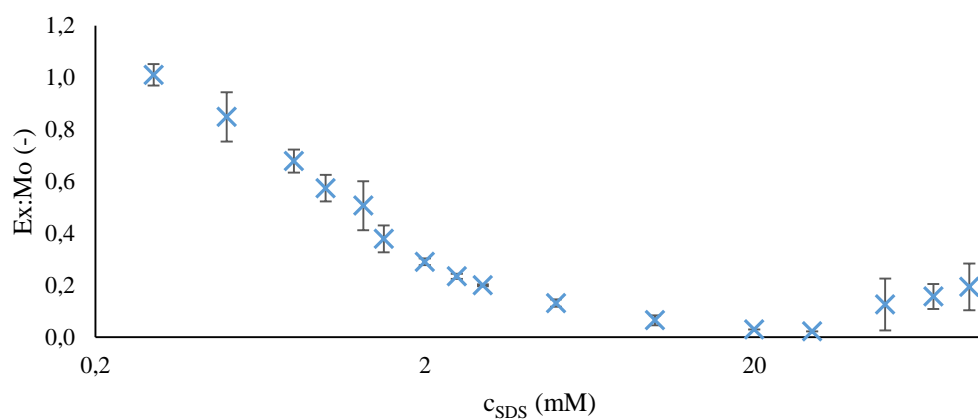
Obr. 48: Závislost  $ExPI$  na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.



Obr. 49: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

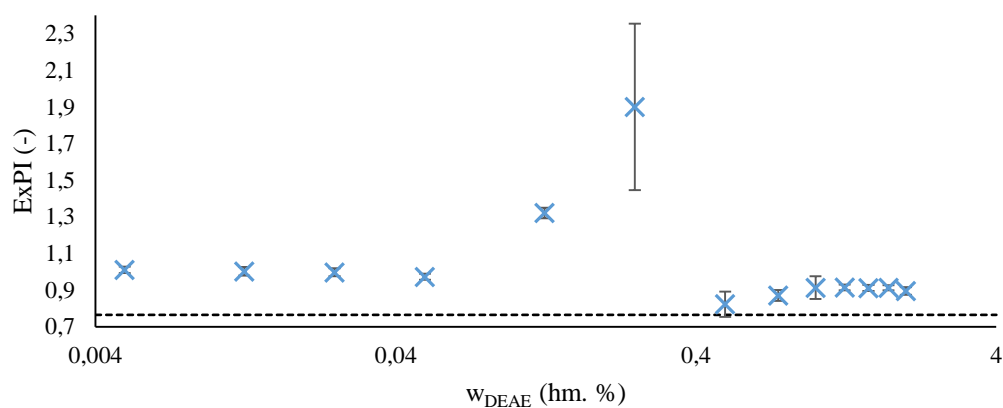


Obr. 50: Závislost EmPI na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 2 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

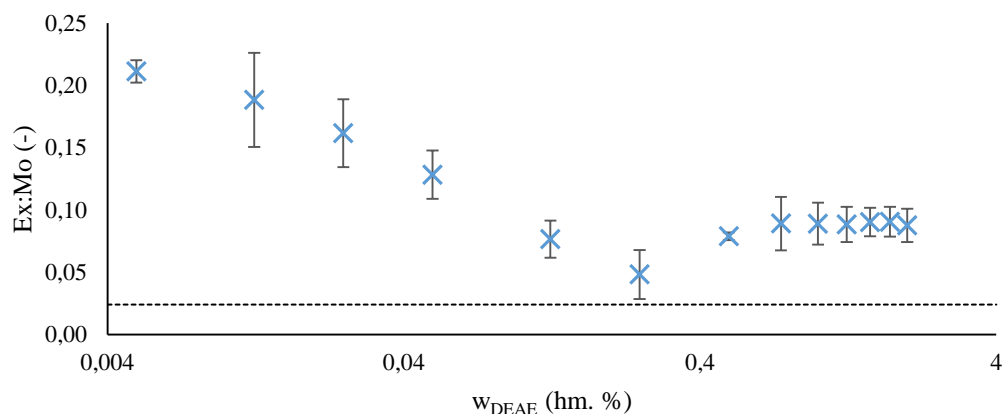


Obr. 51: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci tenzidu v prostředí 0,25 hm. % DEAE, vzorky připravené suchou cestou.

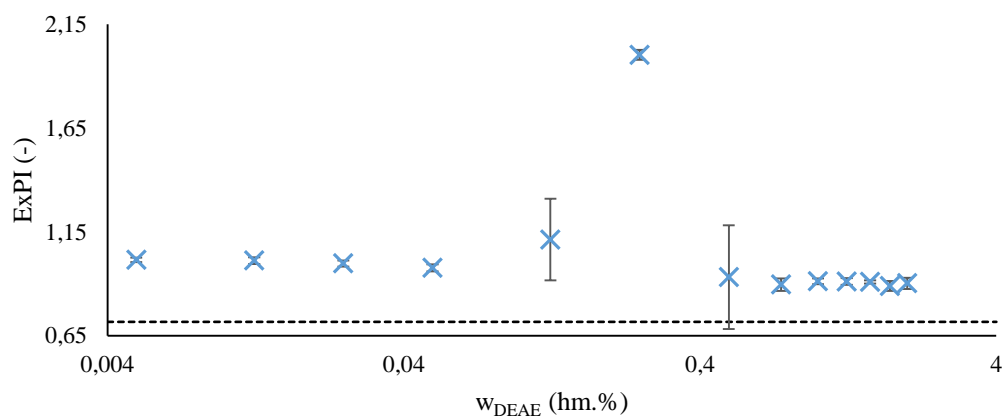
## 9.6 Koncentrační řady s konstantní koncentrací SDS v 0,15 M NaCl



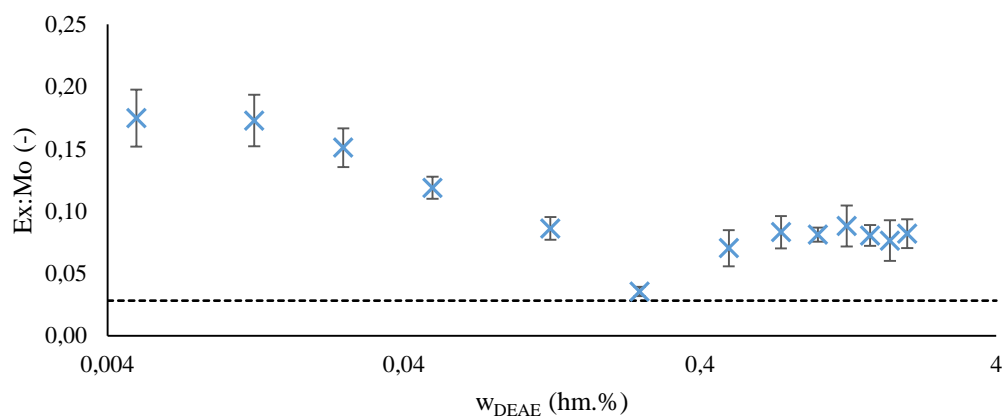
Obr. 52: Závislost ExPI na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



Obr. 53: Závislost Ex:Mo na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené mokrou cestou.



Obr. 54: Závislost ExPI na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené suchou cestou.



Obr. 55: Závislost  $\text{Ex:Mo}$  na měnící se koncentraci DEAE v prostředí 8 mM SDS, kdy černá přerušovaná čára značí nulový přídavek DEAE, vzorky připravené suchou cestou.